UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE VORGÄNGE AN DER BRAUNSTEINELEKTRODE IM GALVANISCHEN ELEMENT

Promotion: 6. Oktober 1920.

ROBERT KANTERS

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE VORGÄNGE AN DER BRAUNSTEINELEKTRODE IM GALVANISCHEN ELEMENT

AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT
BRESLAU

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE VORGÄNGE AN DER BRAUNSTEINELEKTRODE IM GALVANISCHEN ELEMENT

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
BEI DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER SCHLESISCHEN
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BRESLAU
VORGELEGT VON

ROBERT KANTERS

BRESLAU 1930

D. B. CENTEN'S VERLAG, AMSTERDAM

GEDRUCKT MIT GENEHMIGUNG
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER SCHLESISCHEN
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BRESLAU

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG:
26. II. 1930
REFERENT: PROF. DR. JUL. MEYER
KORREFERENT: PROF. DR. H. BILTZ

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET!

GLIEDERUNG

Seite

A EINLEITUNG: 1
1 Der Braunstein und seine Anwendung 1
a) in der Glasindustrie 1
b) im Weldonverfahren 1
c) in der Elementenfabrikation 1
2 Der Kunstbraunstein 1

B HAUPTTEIL:
1 *Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Manganoxyde* 3
a) Gefälltes $MnO_2 \cdot H_2O$ und geglühtes MnO_2 und ihre Unterschiede 3
b) Gefälltes $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ und geglühtes Mn_2O_3 und ihre Unterschiede 5
(Löslichkeit in NH_4Cl).
c) Die Dreiwertigkeit des Mn in Mn_2O_3 6
d) Mn_3O_4 7

2 *Quantitative Trennung der verschiedenen Manganoxyde* 7
a) Die Zersetzung der niederen Oxyde durch verdünnte H_2SO_4 8
b) Bestimmung von MnO_2 und Mn_2O_3 9
c) Bestimmung von Mn_2O_3 und Mn_3O_4 10
d) Bestimmung von MnO_2, Mn_2O_3 und Mn_3O_4 . . 10

3 *Löslichkeit von MnO_2 und der Einfluss von metallischem Quecksilber* 11
a) Qualitative Versuche mit Quecksilber und verschiedenen anderen Metallen. 11
b) quantitative Bestimmung der Löslichkeit in H_2SO_4 und HNO_3 13

Seite

C DIE REDUKTION VON MANGANDIOXYD IN GALVANISCHEN ELEMENTEN 14

1 Theorie 14

a) historische Entwicklung und verschiedene Theorien

b) das Oxydationspotential des MnO_2 16

c) Versuchsanordnung 18

2 *Messungen der Zeit-Spannungskurve an einfachen Puppen* 19

a) von geglühtem Mangandioxyd 19

b) von gefälltem Mangandioxyd 20

c) Mn_2O_3 als Puppenmasse unwirksam 20

d) die hohe Anfangsspannung als Folge des Luftsauerstoffs 23

e) Depolarisation und Luftsauerstoff 23

f) die Entwicklung reinen Wasserstoffs 23

g) Verhältnis: Reduktion zu Leistung 24

h) Erholung der Elemente 27

3 *Die katalytische Beeinflussung des Mangandioxyds* 28

a) durch Kupferoxyd 29

b) durch Kobalt-, Nickel- und Eisenoxyd 31

c) durch kolloides Platin 32

d) durch Silberoxyd und kolloides Silber 33

D SCHLUSS. ZUSAMMENFASSUNG 35

EINLEITUNG

Das Mangandioxyd kommt in der Natur als Braunstein in zwei Formen vor, als Pyrolusit und Polianit. Neben geringeren Mengen in Deutschland und Spanien findet man ihn hauptsächlich in Georgien, Java, Brasilien, Montana (U.S.A.), Japan und Amerika. Er ist in der Technik schon früh zu Bedeutung gelangt und zwar zuerst in der Glasindustrie als sogen. Glasmacherseife. Der Braunstein übt hier eine oxydierende Wirkung aus, indem er bei hohen Temperaturen seinen Sauerstoff zum Teil abgibt (thermochemische Reduktion).

Wichtiger als in diesem Industriezweig war der Braunstein lange Zeit zur Darstellung von Chlor nach dem bekannten Weldon-Verfahren, welches heute wohl nur noch historische Bedeutung besitzt.

Das wichtigste Verwendungsgebiet hat der Braunstein aber als Depolarisator im Leclanché-Element gefunden. Der Verbrauch an Braunstein in der Elementenindustrie ist sehr groß und besonders in den letzten Jahren stark gestiegen durch die Fabrikation der Anodenbatterien. Wenn auch keine genauen Angaben gemacht werden können, so wird der Verbrauch in Deutschland doch auf über 1000 Tonnen geschätzt, der Verbrauch in Amerika mit 3500 bis 4000 Tonnen angegeben. Der Braunstein wird zum grossen Teil aus den oben genannten Ländern eingeführt. Aber in den letzten Jahren ist man auch dazu übergegangen, den Braunstein aus niederen Manganoxyden oder -salzen zu gewinnen, wie sie in manchen Industriezweigen abfallen, z.B. bei der Sacharinfabrikation, wo bei der Oxydation des Zwischenproduktes o-Toluolsulf-amidnatrium zum Natriumsalz der o-Sulfamino-benzoesäure mittels Kaliumpermanganat große Mengen Manganoxyde abfallen [1]).

Bei allen Anwendungsgebieten des Braunsteins spielt seine stark oxydierende Wirkung die ausschlaggebende Rolle. Der Braunstein ist befähigt, unter bestimmten Bedingungen seinen Sauerstoff oder wenigstens einen Teil desselben abzugeben und in ein niederes Oxyd überzugehen. Untersuchungen über die Reduktion des Mangandioxyds sind schon vielfach gemacht worden. Aber zum Teil widersprechen sich die in der Literatur angegebenen Daten, sodaß es wohl interessant erscheinen dürfte, die

[1]) Herzog, Verwendung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation, Sammlung Ahrens-Herz **29**, (1929).

Reaktionen, welche zur Reduktion des Mangandioxydes führen, genauer zu untersuchen, um so die Kenntnisse dieses Gebiets zu vervollständigen oder zu erweitern. Ich habe mich neben rein thermischen und rein chemischen Reduktionen besonders mit den elektrochemischen Vorgängen im Leclanché-Element am Braunstein näher befaßt; diese Untersuchungen werden hier im Folgenden wiedergegeben.

DARSTELLUNG DER VERSCHIEDENEN MANGANOXYDE UND IHRER EIGENSCHAFTEN

Zunächst galt es, Mangandioxyd und die bei der Reduktion entstehenden niederen Oxyde (Mn_2O_3 u. Mn_3O_4) in reinster Form darzustellen. Verfahren zur Darstellung von Mangandioxyd sind in der Literatur zahlreich beschrieben worden [1]) und werden in der Technik (zur Gewinnung des künstlichen Braunsteins) je nach Art des Ausgangsmaterials in der verschiedensten Weise angewandt. Grundsätzlich muss man zwei Wege unterscheiden, den trocknen durch Glühen und den naßen durch Fällung aus Manganlösungen. Ich stellte mir Mangandioxyd nach folgenden bekannten Fällungsverfahren her:

1) Zu einer konzentrierten Mangansulfat-Lösung wurde alkalische Bromlauge in etwa 20-30-prozentigem Ueberschuss gegeben;

2) Mangansulfat wurde in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Kaliumpersulfat oxydiert;

3) Mangansulfat wurde in konzentrierter HNO_3 gelöst und dazu die der gelösten Mn-Menge äquivalente Menge Kaliumpermanganat portionsweise gegeben. Hierbei hat man nach Beobachtungen von Gorgeu, Berthier, Wright u. Menke [2]), und neuerdings auch von C. Drucker und R. Hüttner [3]) mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das ausfallende Produkt bei der Analyse stets geringere Sauerstoffwerte zeigt, als sie der Formel MnO_2 zukommen.

Neben den beschriebenen Verfahren benutzte ich folgenden Weg, der mir als der brauchbarste erschien:

In 1000 ccm destilliertem Wasser, das auf 75° erhitzt wurde, wurden 225 g $KMnO_4$ gelöst und unter Beibehaltung der Temperatur solange schweflige Säure eingeleitet, bis sich die tiefviolette Lösung nahezu entfärbt und sich auf dem Boden ein dunkelbrauner Niederschlag von Mangandioxyd abgesetzt hatte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in verd. Schwefelsäure unter stetem Aufrühren 10 Minuten lang gekocht; dann wurde er filtriert und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser frei von SO_4-Jonen war (Nachweis mit Ba-

[1]) Gmelin-Kraut, 1908, III, 2; S. 248.
[2]) Abegg, IV, 2; S. 817 u. 823.
[3]) Ztschr. phys. Chem. **131**, 237 (1927).

riumchlorid). Eine Probe wurde 2 Stdn. bei 100° C getrocknet und analysiert. (Zur Bestimmung des Sauerstoffs diente die Oxalat-Methode nach Mohr, zur Bestimmung des Mangans die Pyrophosphat-Methode.)

Einwage I.	0,2341	g	
daraus $Mn_2P_2O_7$	0,3177	g	
daraus berechnet Mn . . .	0,1258	g	
daraus berechnet MnO_2 . .	0,1942	g	= 82,88 %
Einwage II.	0,1254	g	
gefunden aktiver Sauerstoff	0,01904	g	
berechnet MnO_2	0,1037	g	= 82,48 %

Mangandioxydhydrat $MnO_2 \cdot H_2O$ enthält aber 82,82 % MnO_2, sodass die gefundenen Werte dafür sprechen, dass reines Mangandioxyd vorliegt. Benutzte ich zur Darstellung von Mangandioxyd irgend ein in der Literatur angegebenes nasses Verfahren, und kochte das Rohprodukt zur Reinigung mit verd. Schwefelsäure, so kam ich immer zum gleichen Resultat, es bildet sich immer $MnO_2 \cdot H_2O$.

Auf trockenem Wege kommt man zu Mangandioxyd durch Erhitzen von Manganonitrat auf 165°, allerdings muss man wie Meyer und Röttger [1]) schon angeben, nachher etwa 8 Stdn. auf 400—500° erhitzen, um die letzten Spuren von Stickoxyden auszutreiben. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen wasserfreies 100 %iges Mangandioxyd.

Dieses Produkt wurde im Normann-Frerichs-Röhrenofen allmählich bis 500° erhitzt. Hierbei blieb es zunächst vollständig unverändert; erst bei etwa 450° C begann das Produkt grössere Mengen Sauerstoff abzugeben, aber selbst nach 36-stündigem Erhitzen fand sich bei der Analyse ein höherer Sauerstoffwert als der Verbindung Mn_2O_3 zukommt. Erst durch ein Erhitzen auf etwa 550° ging das Mangandioxyd quantitativ in Mn_2O_3 über; eine Wiederaufnahme von Sauerstoff beim Abkühlen oder bei längerem Stehen konnte in keinem Falle beobachtet werden. Dieser Befund entspricht auch im allgemeinen den Beobachtungen von C. Drucker und Meyer-Röttger [2]). Anders liegen die Verhältnisse bei Mangandioxydhydrat. Versucht man nämlich das eine Mol Wasser durch Erhitzen zu entfernen, so findet man, dass bei längerem Trocknen zwar allmählich Wasser abgegeben wird, dass aber gleichzeitig auch stets Sauerstoff mit weggeht. So fand ich z.B. nach 2-stündigem Trocknen bei 225° noch 3,74 % Wasser, während der MnO_2-Gehalt, berechnet aus dem Sauerstoff nur noch 90,06 %, berechnet aus Mn 99,62 % betrug. Aber trotz zahlreicher Versuche konnte ich einen allmählichen Ueber-

[1]) R. Meyer u. K. Röttger, Ztschr. anorgan. Chem. **57**, 104 (1908). [2]) l.c.

gang von $MnO_2 \cdot H_2O$ zu 2 $MnO_2 \cdot H_2O$ — 3 $MnO_2 \cdot H_2O$ und 4 $MnO_2 \cdot H_2O$, wie Wright u. Menke [1]) ihn festgestellt zu haben glauben, nicht bestätigt finden. Vielmehr wichen alle Analysenergebnisse je nach Länge und Intensität des Trocknens regellos mehr oder weniger von einander ab, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Zeit	*Temperatur*	*Verhältnis Mn : O*
1 Std.	125°	1 : 1,993
2 „	125°	1 : 1,985
3 „	125°	1 : 1,977
1 „	200°	1 : 1.981
2,5 „	200°	1 : 1,922
1,5 „	300°	1 : 1,914
3 „	300°	1 : 1,905

Es wurde nur festgestellt, dass $MnO_2 \cdot H_2O$ mit grosser Zähigkeit Wasser zurückhält und schon bei ziemlich niedriger Temperatur, etwa von 125° C an, beginnt, geringe Mengen Sauerstoff abzugeben, was auf die allgemein bekannte Erscheinung zurückzuführen sein wird, das gefällte, voluminöse Stoffe meist entschieden reaktionsfreudiger sind, als durch Glühen stark gesinterte Stoffe. Eine vollständige Ueberführung in Manganioxyd gelingt aber auch erst, wie bei dem wasserfreien Oxyd, durch 8-10 stündiges Erhitzen auf etwa 550°. Man erhält dann in beiden Fällen einen bläulich-grauen, stark gesinterten Stoff, der verhältnismässig reaktionsträge ist und sich weniger zum Studium der Eigenschaften des Manganioxyds eignet.

Aber Mn_2O_3 lässt sich auch auf dem Fällungswege gewinnen, und zwar nach einem Verfahren, das Iul. Meyer und R. Nerlich [2]) beschrieben haben. Man löst gleiche Mengen Mangansulfat und Ammoniumchlorid in Wasser, macht schwach ammoniakalisch und leitet durch die völlig klare Lösung etwa 24 Stdn. Luft. Man muss hierbei sorgfältig darauf achten, dass aus der salmiakhaltigen Lösung bei Zugabe von Ammoniak kein $Mn(OH)_2$ ausfällt; die Lösung muss vollkommen klar bleiben, da das gefällte Manganhydroxyd durch Autoxydation in $MnO_2 \cdot H_2O$, nicht aber in Mn_2O_3 übergeht. Das anhaftende NH_4Cl ist nur durch sehr sorgfältiges Waschen mit heissem Wasser vollkommen zu entfernen (am besten durch mehrstündiges Kochen im Extraktionsapparat). Das reine Produkt ist ein hellbraunes, voluminöses Pulver, dem die Formel $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ zukommt. Es ist entschieden reaktionsfähiger als das durch Glühen erhaltene graue Mn_2O_3, was besonders aus folgendem Versuch ersichtlich ist:

Kocht man etwa 1 g Manganioxyd (gefällt) mit etwa 40 ccm

---

[1]) l.c. [2]) J. Meyer u. R. Nerlich, Ztschr. anorgan. Chem. **116**, 117 (1925).

25 %iger Ammoniumchlorid-Lösung ungefähr 5—10 Minuten lang auf und filtriert dann, so kann man in dem Filtrat immer Mangan nachweisen (ich benutzte hierzu die Sacher und Meyer'sche Methode zum Nachweis geringer Mengen Mangan mittels Natronlauge, Wasserstoffsuperoxyd und Oxalsäure [1]). Bei näherer Untersuchung des Filtrates konnte festgestellt werden, dass das Mangan in dreiwertiger Form vorliegt; denn 1): säuert man die Lösung an und setzt Kaliumjodid zu, so wird Jod frei (mit Stärke-Lösung Blaufärbung); 2): das vorsichtig zur Trockne verdampfte, aber immer noch stark salmiakhaltige Salz gibt mit konz. Phosphorsäure eine deutlich violettrote Färbung. Wahrscheinlich liegt in der Lösung ein komplexes Mangani-Ammoniumchlorid von der Formel $(NH_4)_3MnCl_6$ vor, entsprechend den schon früher beschriebenen komplexen Manganisalzen, z.B. $K_3Mn(CN)_6$. Die Vorgänge in der Lösung wären etwa so zu erklären: Zunächst gehen in der heissen schwachsauren Ammoniumchlorid-Lösung $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Jonen in Lösung, und es bildet sich $MnCl_3$. Dieses Salz zerfällt leicht nach der reversiblen Gleichung: $2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl' = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + Cl_2$, die im allgemeinen überwiegend von links nach rechts verläuft. Wird aber die Konzentration von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ möglichst klein gehalten, wie es hier durch die Komplexbildung geschieht, so wird die Reaktion stark von rechts nach links verschoben. Säuert man nun die Lösung an, so tritt infolge von Hydrolyse wieder eine grössere Menge $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Jonen auf, die Reaktion verläuft von links nach rechts und das Cl_2 bedingt das oben beschriebene Auftreten von freiem Jod. Mit der Möglichkeit einer Isolierung des Komplexsalzes habe ich mich nicht weiter befasst. Die alte Streitfrage aber, ob im Manganioxyd 3-wertiges Mangan vorliegt, wie manche Autoren annehmen, oder ob es sich hier, wie andere behaupten, um ein Gemisch von 2 und 4-wertigem Mangan nach der Formel $MnO_2 \cdot MnO$ handelt, suchte ich in folgender Weise zu entscheiden:

Je eine kleine Probe sowohl des gefällten als auch des geglühten Manganioxyds wurden mit einigen Tropfen sirupartiger Phosphorsäure versetzt. Bei dem gefällten Oxyd trat dann innerhalb weniger Sekunden, bei dem geglühten erst nach längerem Stehen unter Lösung des Oxyds eine starke rotviolette Färbung ein, die nach einiger Zeit verschwand, wobei sich auf dem Boden ein graugrünes Pulver absetzte. Dies erwies sich bei näherer Untersuchung als das bekannte Manganiphosphat $MnPO_4 \cdot H_2O$. Dieses sieht in gelöstem Zustande rotviolett aus.

Die gleiche Erscheinung zeigte sich bei Behandlung mit gut gekühlter konz. Schwefelsäure. Auch hier schied die anfänglich rotviolette Lösung allmählich das bekannte grünliche Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ aus. Die gleichen Versuche wurden mit Mangandioxyd gemacht; aber selbst nach dreiwöchigem Stehen

[1]) Meyer u. Nerlich, Ztschr. anorgan. Chem. **116**, 117 (1925).

blieb reines mit Phosphorsäure versetztes Mangandioxyd vollständig unverändert im Gegensatz zu den Angaben Laspeyres [1]). Versetzt man MnO_2 mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, so ist auch hier nicht die mindeste Veränderung wahrzunehmen. Erst bei Erhitzen auf 110° tritt unter Sauerstoff-Entwicklung Bildung von Manganisulfat (Rotfärbung) ein.

Der leichte Uebergang von Manganioxyd in drei-wertige Manganisalze erlaubt ganz sicher den Schluss, dass im Mn_2O_3 kein Gemisch von 2- und 4-wertigem Mangan, sondern lediglich 3-wertiges vorliegt. Der von Christensen [2]) beschriebene Versuch, wonach man Manganiphosphat auch erhält durch Oxydation von Mangansulfat in Gegenwart von Phosphorsäure und Essigsäure vermittels Kaliumpermangat bei 100°, scheint allerdings dafür zu sprechen, dass Manganiphosphat durch die oxydierende Wirkung des höherwertigen Mangans auf das niedere Manganoxyd entsteht. Zu einer genaueren Prüfung mischte ich Mangandioxyd mit $MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und versetzte dies mit Phosphorsäure; und wirklich trat, allerdings nur sehr langsam, eine rotviolette Färbung ein. Aber die langsame Färbung spricht schon für einen komplizierteren Verlauf dieser Reaktion als dem oben von mir beschriebenen. Man kann annehmen, dass in jedem Falle das Gleichgewicht $2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ herrscht, welches je nach den vorliegenden Verhältnissen sich nach rechts oder links verschiebt. In dem zuletzt geschilderten Versuche fallen die $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Jonen durch Hydrolyse aus, wodurch das Gleichgewicht stark nach links verschoben wird.

Zur Vervollständigung der Versuche machte ich auch noch einige Experimente mit Mn_3O_4, das man leicht quantitativ rein erhält, wenn man MnO_2 oder Mn_2O_3 längere Zeit auf über 1000° erhitzt. (Ein Darstellungsverfahren auf dem Fällungswege ist meines Wissens nicht bekannt).

Auch hier entsteht Manganiphosphat bezw.-sulfat, sodass man auch hier ein drei-wertiges Mangan annehmen muss, wenn auch die Reaktion entschieden träger verläuft, was aber wohl auf die starke Sinterung infolge des starken Erhitzens zurückzuführen ist.

QUANTITATIVE TRENNUNG DER VERSCHIEDENEN MANGANOXYDE

Der oben erwähnte leichte Zerfall des $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ infolge von Hydrolyse führte schon Forchhammer, Berthier und Turner [3]) zu der Beobachtung, dass beim Kochen mit verdünnter

[1]) Journ. prakt. Chem. **15,** 320 (1877).
[2]) O. T. Oversigt, Vidensk. Selsk. Forh. (1896), 94.
[3]) Forchhammer, De Mangano, Kopenhagen 1820. — Berthier, An. chim. phys. **20,** 187 (1822). Turner, Schweigers Journ. chim. u. phys. **56,** (1824).

Schwefelsäure Manganioxyd vollständig in Mangandioxyd-hydrat und Manganosulfat zerfällt, und zwar, wie Christensen [1]) zeigte, im Verhältnisse 1 : 1, dass also die erwähnte Gleichung praktisch ganz zu Gunsten der rechten Seite verläuft. Mn_3O_4 muss dementsprechend im Verhältnisse 1 : 2 zerfallen. Diese Reaktion wurde von mir auf ihre quantitative Brauchbarkeit untersucht, da sie einen Weg zu zeigen schien, die einzelnen Manganoxyde quantitativ nebeneinander zu bestimmen, was in manchen Fällen von recht grosser Wichtigkeit sein dürfte.

So ist es z.B. von Bedeutung, in den einzelnen Braunsteinarten, welche zur Trockenelement-Fabrikation benutzt werden, festzustellen, welcher wirkliche Gehalt an 4-wertigem Mangan sich in ihnen findet. In diesen Elementen wird der Braunstein nämlich nur vom 4-wertigen bis zum 3-wertigen Mangan reduziert, (näheres siehe weiter unten). Bestimmt man aber nach der Oxalat-Methode oder nach Bunsen (mittels Jod und Thiosulfat) den Sauerstoffgehalt eines solchen Produktes, so erhält man immer die Gesamtmenge des aktiven Sauerstoffes. Hierbei kommt man aber zu zu hohen Werten, weil beigemischtes Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 bei der Titration auch noch aktiven Sauerstoff abgeben, der aber für die Elemente nicht von Bedeutung ist; im Gegenteil sind diese niederen Oxyde unnötiger Ballast und wirken schädigend.

Dies festzustellen ist schon deshalb interessant, weil alle im Handel befindlichen Kunstbraunsteine mehr oder weniger geringe Mengen dieser Oxyde enthalten und der angegebene Wirkungswert, den man nach den bisherigen Methoden bestimmte, durchweg sich als zu hoch erweist. Zu einer genauen Kenntnis der Zusammensetzung der verschiedenen Oxyde kommt man, wenn die Zersetzung von Manganioxyd und Manganoxyduloxyd wirklich quantitativ verläuft.

Zur Prüfung wurden 0,1 bis 0,2 g reines Manganioxyd verschiedener Herkunft (geglüht und gefällt) mit 50 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure 5—10 Minuten lang gekocht und nach dem Abkühlen durch ein gehärtetes Filter (dies ist notwendig, weil das ausfallende Mangandioxyd-hydrat ein sehr feines Pulver ist, das von einem gewöhnlichen Filter leicht nicht restlos zurückgehalten wird, — auch Tonfiltertiegel haben sich sehr gut bewährt) — filtriert. Der Filterrückstand wurde gründlich ausgewaschen und das in dem Filtrat befindliche Mangan in bekannter Weise in salmiak-ammoniakalischer Lösung mit Natriumphosphat ausgefällt, der Niederschlag durch einen Tonfiltertiegel filtriert, schwach geglüht und als Manganpyrophosphat zur Wägung gebracht. Tabelle 2 zeigt die gefundenen Werte neben den errechneten.

---

[1]) l. c.

Tabelle 2.

Einwage	*$Mn_2P_2O_7$*	*Mn gef.*	*Mn ber.*
0,1876 g	0,1687 g	0,0654 g	0,0652 g
0,1509 g	0,1358 g	0,0525 g	0,0525 g
0,1642 g	0,1477 g	0,0572 g	0,0571 g

Unter $Mn_2P_2O_7$ stehen die Werte des im Filtrate ausgefällten, und unter Mn ber. bezw. gef. die daraus errechneten oder aus der Einwage errechneten Manganwerte des Filtrats. Man sieht, dass die Zersetzung bei den angegebenen Arbeitsbedingungen so genau ist, dass man sie quantitativ wohl gebrauchen kann.

Die gleichen Versuche machte ich auch mit Mn_3O_4 und auch dieses zersetzte sich ebenso quantitativ im Verhältnis 2 : 1 in Manganosulfat und Manganioxydhydrat wie Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3.

Einwage	*$Mn_2P_2O_7$*	*Mn gef.*	*Mn ber.*
0,1844 g	0,2295 g	0,0888 g	0,0885 g
0,1347 g	0,1668 g	0,0645 g	0,0647 g

Mit diesem Analysenweg und den bisher bekannten Analysenmethoden muss es nun möglich sein, in einem Gemisch der verschiedenen Manganoxyde, selbst bei Gegenwart einer vierten Komponente den Gehalt an den einzelnen Oxyden genau zu bestimmen. Einfach liegen die Verhältnisse, wenn es sich um ein Gemisch von MnO_2 und Mn_2O_3 handelt. Dann genügt die einfache Analyse des schwefelsäure-löslichen Teiles um den Wert von Mn_2O_3 genau zu bestimmen. Dieser Wert und die Einwage ergeben durch Rechnung auch die vorhandene Menge MnO_2 [1]).

Beleganalyse:

Einwage	0,1132 g	MnO_2 = 39,4 %
	+ 0,1741 g	Mn_2O_3 = 60,6 %
	0,2873 g	
daraus $Mn_2P_2O_7$	0,1559 g	
berechnet Mn	0,0603	
berechnet Mn_2O_3	0,1733	= 60,4 %
statt theoretisch	0,1741	= 60,6 %

Auch Mn_2O_3 und Mn_3O_4 im Gemisch sind leicht zu analysieren. Man hat nur nötig, das Gemisch längere Zeit auf ca. 1000° zu erhitzen; Mn_2O_3 geht quantitativ in Mn_3O_4 über. Der Sauerstoffverlust lässt den Gehalt an Mn_2O_3 leicht errechnen.

Beleganalyse:

Einwage 0,3657 g	= 61,3 %	Mn_2O_3
	+ 38,7 %	Mn_3O_4

[1]) J. Meyer, R. Kanters, Ztschr. anorg. Chem. **185**, 177 (1929).

Gewicht nach dem Glühen 0,3582
Sauerstoffverlust 0,0075
daraus berechnet 0,2220 g Mn_2O_3 = 60,7 %
statt 61,3 %.

Verwickelter wird die Sache erst, wenn MnO_2, Mn_2O_3 und Mn_3O_4 in einem Gemisch zusammen sind. Hier aber hilft die Tatsache weiter, dass MnO_2 bei Erhitzen über 500° quantitativ in Mn_2O_3 übergeht, aber erst bei 950 bis 1000° sich zu Mn_3O_4 umsetzt. Man kann also ein gewogenes Gemisch der drei Oxyde zunächst etwa 8 Stunden auf 600 bis 650° erhitzen und dann wieder wägen. Aus dem Verlust an Sauerstoff errechnet sich dann der Gehalt an MnO_2. Erhitzt man danach das Gemisch noch etwa 2 Stunden auf 1000° und wägt wieder, so kann man aus der Differenz den Gehalt an Mn_2O_3 errechnem, von welchem natürlich das Mn_2O_3, das aus MnO_2 entstanden ist, abzuziehen ist. Der Rest muss dann Mn_3O_4 sein.

Beleganalyse 1:
Einwage 0,9573 g Oxydgemisch 36,7 % MnO_2
30,2 % Mn_2O_3
33,1 % Mn_3O_4

Nach 8-stündigem Erhitzen auf 600 bis 650° wog das Gemisch noch 0,9250 g. Der Verlust an Sauerstoff betrug also 0,0323 g.
16 g Sauerstoff entsprechen zweimal 86,93 MnO_2
0,0323 g Sauerstoff entsprechen

$$\frac{86{,}93 \cdot 0{,}0323}{8} = 0{,}3510 \text{ g } MnO_2 = 36{,}67\ \%.$$

Nun wurde zwei Stunden auf 1000° C erhitzt und dann die Substanz gewogen.
Gewicht 0,9042.
Sauerstoffverlust 0,0208.
Dies würde 0,6165 g Mn_2O_3 entsprechen; aber da aus 0,3510 g MnO_2 0,3187 g Mn_2O_3 entstanden waren, so sind diese von 0,6165 abzuziehen und man erhält für Mn_2O_3 0,2978 = 30,9 %. Für Mn_3O_4 berechnet sich dann 32,4 %.

Beleganalyse 2:
Einwage 0,9898 g bestehend aus 24,3 % MnO_2
54,3 % Mn_2O_3
21,4 % Mn_3O_4.

Nach 6-stündigem Erhitzen auf 600 bis 650° betrug das Gewicht noch 0,9677, so daß der Verlust an Sauerstoff 0,0221 betrug. Daraus errechnet sich für MnO_2 0,2401 g = 24,26 %.
Nach zweistündigem Erhitzen auf 1000° betrug das Gewicht 0,9421, Verlust 0,0256. Daraus errechnet sich in der gleichen Weise wie oben für Mn_2O_3 0,5387 g = 54,42 %. Für Mn_3O_4 ergibt sich dann der Wert 21,32 %.
In der Praxis wird man es aber in den seltensten Fällen mit reinen Oxydgemischen zu tun haben, vielmehr sind diese meist

noch durch eine 4. Komponente verunreinigt, wie etwa Wasser, Graphit, Kieselsäure usw. In einem solchen Falle ist es natürlich meist nicht möglich mit einer einzigen Einwage auszukommen. Man muss entweder in einer besonderen Analyse erst die Beimengen quantitativ bestimmen, besonders wenn diese durch die hohen Temperaturen Selbstveränderungen erleiden. Das Wasser kann leicht nebenbei bestimmt werden, wenn man am Frerichs-Normann-Ofen ein Chlorcalcium-rohr vorlegt und einen gelinden Luftstrom durch das Rohr leitet. Ist in dem Gemisch Graphit enthalten, so muss man einen Kali-Apparat vorschalten, um den Gewichtsverlust durch verbrannten Graphit auf diese Weise feststellen zu können.

LÖSLICHKEIT VON MANGANDIOXYD UNTER DEM EINFLUSS VON METALLISCHEM QUECKSILBER

Reduktionen von Mangandioxyd im wässerigen Medium kennen wir kaum, da Mangandioxyd bekanntlich in Wasser und in den meisten Säuren unlöslich ist. Lediglich mit Salzsäure setzt es sich nach folgender Gleichung um:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O;\ MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

Ebenso bekannt ist die Zersetzung des Mangandioxyd durch Oxalsäure. Auch hier tritt eine Reduktion des vierwertigen Mangans zum zweiwertigen ein.

In reiner verdünnter Schwefelsäure löst sich Mangandioxyd nicht. Bei Versuchen über die elektrische Reduktion fand sich jedoch, daß die Anwesenheit von Metallen und zwar ganz besonders von Quecksilber die Löslichkeit und die Reduzierbarkeit des Mangandioxyd merklich beeinflußt.

Zur Messung der Reduktion von Mangandioxyd durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff wurden etwa 0, 2 g MnO_2 mit 100 cm^3 10 %iger Schwefelsäure überschichtet, worauf ein Strom von 1,8 bis 2,0 Volt und 0,2 bis 0,3 Amp. hindurch geschickt wurde. Als Anode diente ein Platindraht, als Kathode metallisches Quecksilber, auf dem das Mangandioxyd lag. Auf Grund früherer Versuche und Beobachtungen erwartete ich, daß der Wasserstoff, der sich langsam an dem kathodischen Quecksilber entwickelte, das Mangandioxyd zuerst zu Manganioxyd Mn_2O_3 reduzieren würde. Das so entstandene Manganioxyd muß dann unter dem Einfluß von verdünnter Schwefelsäure in Manganosulfat und Mangandioxyd zerfallen:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + MnO_2 + H_2O.$$

Das so entstandene Mangandioxyd muß dann wieder kathodisch zum Manganioxyd reduziert werden und so weiter, bis schließlich das gesamte Mangandioxyd in Manganosulfat überführt ist. Um

jede oxydierende Wirkung des anodisch entwickelten Sauerstoffs zu verhindern, wurde die Platinanode in eine Pukallzelle gesetzt.

Es zeigte sich nun, das das gesamte Mangandioxyd sich bald völlig auflöste und als Manganosulfat in Lösung ging. Aber die Vorgänge an der Kathode waren doch erheblich verwickelter als anfangs angenommen wurde. Denn nachdem der Strom 10—15 Minuten durch das System hindurch gegangen war, traten an der Berührungsstelle Quecksilber-Mangandioxyd gelbgrüne Produkte auf, die sich allmählich vermehrten und nach Verschwinden des MnO_2 die Oberfläche des Quecksilbers in beträchtlicher Menge bedeckten. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß die Lösung stark quecksilberhaltig geworden war und daß der abgeschiedene Stoff das basische Merkurosulfat $Hg_2SO_4 \cdot Hg_2O$ war. Diese Tatsache, daß das Quecksilber an der Kathode oxydiert worden war, mußte außerordentlich überraschen und auf eine besondere rein chemische Reaktion zurückgeführt werden, die mit dem Stromdurchgang nicht in Zusammenhang stand. Es mußte sich zwischen Mangandioxyd, metallischem Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure noch eine eigentümliche Umsetzung abspielen, die sich der Elektrolyse überlagerte. Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse wurden 0,3 g MnO_2 in 10 ccm 10 %iger Schwefelsäure suspensiert und mit etwa 1 ccm Quecksilber versetzt. Es zeigten sich dieselben Erscheinungen wie oben bei der Elektrolyse, nämlich die allmähliche Bildung des gelbgrünen Niederschlages von basischem Merkurosulfat und die Auflösung des MnO_2 als Manganosulfat. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure verlief der Versuch fast ebenso, nur erheblich schneller, und außerdem blieb das Quecksilber stets blank.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen nebeneinander angesetzt, bei denen MnO_2 und Hg mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, 25 %iger Ammoniumchlorid-, Calciumchlorid-, Magnesiumchloridlösung und mit reinem Wasser versetzt wurde. Außerdem ließ ich metallisches Quecksilber unter reiner verdünnter Schwefelsäure stehen. Diese Lösungen wurden 10 Tage lang sich selbst überlassen. Eine Untersuchung der Lösung zeigte dann, daß sich das reine Quecksilber im letzten Versuche nicht in verdünnter Schwefelsäure gelöst hatte; ebensowenig hatte Quecksilber und Mangandioxyd unter reinem Wasser reagiert. In den 5 anderen Lösungen konnten aber sowohl Quecksilber wie Mangan reichlich nachgewiesen werden. Am langsamsten lösen sich Quecksilber und Mangandioxyd in Magnesiumchloridlösung auf, am schnellsten in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure. Bemerkenswert ist, daß sich das Quecksilber in diesen beiden Säuren als Merkurosalz auflöst, in den Salzlösungen aber als Merkurisalz.

In einer zweiten Versuchsreihe suchte ich nun festzustellen, ob auch andere Metalle ebenso wie Quecksilber reagieren. Es wurden daher mit Mangandioxyd unter verdünnter Schwefel-

säure zusammengebracht: Platin, Gold, Silber und Kupfer. Nach 20tägigem Stehen zeigte Platin keine Veränderung. In der Lösung über dem Gold konnten mittels des Carnotschen Verfahrens [1]) durch Arsensäure, Ferrichlorid, Salzsäure und Zink sehr geringe Mengen von Gold, mittels der Sacher- und Meyerschen Probe [2]) ebenso geringe Mengen Mangan nachgewiesen werden. Die Lösung über dem Silber war stark silber- und manganhaltig. Der Nachweis von Kupfer bei der nächsten Probe war nicht ganz eindeutig, da auch verdünnte Schwefelsäure allein in Gegenwart von Luftsauerstoff, der nicht auszuschließen war, etwas Kupfer zu lösen imstande ist.

Bei der beobachteten Erscheinung handelt es sich also nicht um eine besondere Eigentümlichkeit des Quecksilbers, obwohl gerade dieses Metall bei weitem am stärksten und schnellsten mit dem Manganioxyd reagiert.

Mangandioxyd ist nicht das einzige sauerstoffreiche Oxyd, das durch metallisches Quecksilber und durch andere Metalle in Lösungen gebracht wird. Bleidioxyd z.B. wirkt ähnlich, ebenso Vanadinpentoxyd. Die Reduktion von Vanadinsäure durch metallisches Quecksilber in salz- oder schwefelsaurer Lösung ist schon früher von Cay und Anderson [3]) zu quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure vorgeschlagen worden, und ist infolge der charakteristischen Farbenänderung besonders demonstrativ. Die gelbliche schwefelsaure Lösung des Vanadinpentoxyd wird beim Stehen über oder beim Schütteln mit etwas Quecksilber zuerst grün und nimmt dann die blaue Farbe der Verbindungen des vierwertigen Vanadins an.

In der Hitze spielen sich diese Umsetzungen natürlich erheblich schneller ab als bei Zimmertemperatur. So kann man recht erhebliche Mengen von Mangandioxyd mit verdünnter Schwefelsäure und Quecksilber in 5—10 Minuten, mit verdünnte Salpetersäure noch schneller auflösen. Allerdings vermag kochende Salpetersäure auch an und für sich schon etwas Quecksilber in Lösung zu bringen, was in der Kälte in meßbaren Mengen nicht der Fall ist. Da das Quecksilber als Merkurosulfat und das Mangan als Manganosulfat in Lösung gegangen war, wie sich qualitativ leicht und sicher nachweisen ließ, so war anzunehmen, daß sich die Umsetzung nach folgender Gleichung abspielte:

$$MnO_2 + 2\,Hg + 4\,HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2\,HgNO_3 + 2\,H_2O.$$

Es müssen demnach beim Auflösen von 86,93 g MnO_2 4 Mol = 252,06 g HNO_3 verbraucht werden. Die Richtigkeit der Gleichung konnte also durch einfache Titration der verbrauchten Säuremenge nachgeprüft werden.

Es wurden 0,3100 g selbst hergestelltes, künstliches Mangandioxyd, das 90,95 % MnO_2 enthielt, in 100 ccm einer verdünnten

[1]) Carnot, Compt. rend. **97** (1883) 105.
[2]) Julius Meyer und R. Nerlich, Ztschr. anorg. Chem. **116** (1921), S. 133.
[3]) Cay und Anderson jun., Journ. Amer. Chem. Soc. **44** (1922), S. 1018.

Salpetersäure, die in 10 ccm 0,1087 g HNO_3 enthielt, mittels Quecksilber aufgelöst. Nachdem sich die 0,3100 g Mangandioxd = $0{,}3100 \cdot 0{,}9095 = 0{,}2819$ g MnO_2 aufgelöst hatten, ergaben sich titrimetrisch in 10 ccm. der Lösung nur noch 0,2699 und 0,2697 g HNO_3, so daß von den 0,2819 g MnO_2 und dem gelösten Quecksilber $1{,}087 - 0{,}2698 = 0{,}8172$ g HNO_3 verbraucht waren. Nach der oben angegebenen Gleichung berechnen sich aber 0,8177 g HNO_3, so daß die Richtigkeit dieser Reaktionsgleichung qualitativ und quantitativ bewiesen ist.

In entsprechender Weise konnten wir auch nachweisen, daß das Mangandioxyd in schwefelsaurer Lösung durch metallisches Quecksilber nach der Gleichung

$$2\,MnO_2 + 4\,Hg + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + Hg_2SO_4 \cdot Hg_2O + 3\,H_2O$$

aufgelöst wird.

Da die beiden anderen niederen Oxyde des Mangans Mn_2O_3 und Mn_3O_4 durch verdünnte Säuren in Mangansalz und Mangandioxyd zerlegt werden, so war es zu erwarten, daß sich auch diese beiden Oxyde in verdünnter schwefel- oder salpetersaurer Lösung mittels Quecksilber in Lösung bringen lassen würden. Das ist auch tatsächlich der Fall, und zwar verlaufen die Umsetzungen nach den Gleichungen:

$$Mn_2O_3 + 2\,Hg + 6\,HNO_3 = 2\,HgNO_3 + 2\,Mn(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$
$$Mn_3O_4 + 2\,Hg + 8\,HnO_3 = 2\,HgNO_3 + 3\,Mn(NO_3)_2 + 4\,H_2O.$$

In dieser eigentümlichen lösenden Wirkung des Quecksilbers auf die höheren Manganoxyde bei Gegenwart von Säuren und Salzlösungen ist möglicherweise auch eine der Ursachen für die Tatsache zu suchen, das galvanische Trockenbatterien beim Lagern einer rätselhaften Zerstörung anheim fallen. Der Braunsteinpuppe steht ein amalgamiertes Zinklech in Salmiak- oder Magnesiumchloridlösung gegenüber. Das Auftreten von metallischem Quecksilber in der Braunsteinelektrode, sei es infolge mechanischer Zufälligkeit, sei es infolge der Reduktion der gelösten Quecksilbersalze der Lösung durch die organischen Bestandteile der Puppe, kann dann die Veranlassung zur Auflösung des Mangandioxyds geben.

(Vergl. auch J. Meyer und R. Kanters Ztschr. anorg. Chem. **185,** 172 (1929) und J. Meyer und R. Kanters, Helios **34,** 151 (1930)).

DIE REDUKTION DES MANGANDIOXYDS IN BEUTELELEKTRODEN

Der Braunstein hat seine größte Bedeutung erlangt als Depolarisator im Leclanchéelement oder, wie es technisch meist zur Verwendung kommt, im sogenannten Trockenelement.

Als erster hat De la Rive [1]) im Jahre 1830 den Braunstein als Depolarisator verwendet, und zwar in einer galvanischen Kette von Platin gegen Braunstein in Schwefelsäure. Aber erst Leclanché gab dem Element eine Form, die es praktisch verwendbar machte, indem er als Kathode einen Zinkstab verwendete, als Elektrolyt eine Ammoniumchloridlösung und als Anode einen Kohlenstab, den er mit Braunsteinstücken umgab. Dies Element lieferte eine Spannung von etwa 1,5 Volt.

So alt nun auch schon die Geschichte des Braunsteinelementes ist, so umstritten ist die Erklärung der chemischen und elektrochemischen Vorgänge im Element selbst. Ich führe hier nur einige der verschiedenen Meinungen an:

Leclanché [2]) selbst schreibt die Reaktionsgleichung wie folgt:

$$2\,NH_4Cl + 2\,MnO_2 + Zn = ZnCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O + Mn_2O_3.$$

Er nimmt also an, daß der durch die Auflösung des Zinks freiwerdende Wasserstoff zum Braunstein wandert, und daß dieser nur bis zum dreiwertigen Mangan reduziert wird.

Etwas anders erklärt Le Blanc [3]) den Vorgang. Der freiwerdende Wasserstoff wird zum Teil von der Kohle gelöst und allmählich der Atmosphäre zugeführt. Gleichzeitig gehen aber vom Braunstein vierwertige Manganjonen in Lösung, welche bestrebt sind, in zweiwertige überzugehen und dabei Elektrizität abzugeben (unter Bildung von Manganchlorür). Dazu sei bemerkt, daß es in keinem Fall gelungen ist, Manganchlorür in merklichen Mengen in verbrauchten Elementen nachzuweisen, so daß diese Erklärung nicht als einwandsfrei angesehen werden kann.

Auch Haber [4]) unterscheidet zwei verschiedene Vorgänge im Element, die er durch die Gleichungen ausdrückt: $Zn + 2\,MnO_2 + H_2O = Zn(OH)_2 + Mn_2O_3$. Arbeitet der Depolarisator zu langsam, so haben wir nach Haber auch die Gleichung $Zn + H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$. Daneben läßt er auch die alte Gleichung Leclanché's gelten. Zu etwa gleichem Resultat ist auch K. Arndt [5]) gekommen, der nachweisen konnte, daß im Anfang nur die Reaktion, welche Leclanché angibt, sich abspielt, und dass erst später die zweite von Haber angegebene Reaktion einsetzt, wodurch erklärlich wird, weshalb ein Trockenelement entschieden mehr Strom zu liefern imstande ist, als seinem Gehalt an Ammoniumchlorid entspricht, wenn nur die Zink- und Braunsteinmenge genügend groß gewählt wird.

Die hier genannten Autoren nehmen außer Le Blanc meist an, daß der Braunstein nur bis zum dreiwertigen Mn_2O_3 reduziert wird, während viele andere, z.B. Aletter [6]) der Meinung

---

[1]) Archiv de l'électric. 1830 S. 112.
[2]) Mondes **16,** 532 (1868).
[3]) Lehrbuch Elektrochemie 1896 S. 220.
[4]) Grundriß der technischen Elektrochemie 1898 S. 168.
[5]) K. Arndt, Technische Electrochemie 1930 S. 517.
[6]) Helios **27,** 229 (1921).

sind, die Reaktionsgleichung wie folgt schreiben zu müssen
$2\,Zn + 4\,NH_4Cl + 3\,MnO_2 = 2\,ZnCl_2 + 4\,NH_3 + Mn_3O_4 + 2\,H_2O$
Nach ihm geht die Reduktion also bis zum Mn_3O_4. Er schließt das daraus, daß ein mit Mn_2O_3 gefülltes Element auch noch Arbeit zu leisten vermag. Hier ist Aletter aber ganz sicher durch gelösten Luftsauerstoff irregeführt worden, wie später gezeigt wird.

Kainz [1]) nimmt als Endprodukt der Reaktion sogar das zweiwertige MnO an. Er betrachtet die Vorgänge an der Anode und an der Kathode im Element getrennt nnd nimmt als Vorgang an der Kathode an: $2\,NH_4^{\cdot} + MnO_2 = H_2O + 2\,NH_3 + MnO$; wo hierbei eigentlich aber die Ladung bleibt, wird leider nicht ganz klar.

Auch E. Müller [2]) nimmt eine solche weitgehende Reduktion des Braunsteines an, glaubt aber die Gleichung $Zn + MnO_2 + H_2O = Zn(OH)_2 + MnO$ als die primäre ansehen zu müssen, während in zweiter Linie erst die Umsetzung:
$Zn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl = 2\,NH_3 + ZnCl_2 + 2\,H_2O$ stattfindet, so daß der Gesamtverlauf der Reaktion gleich $Zn + MnO_2 + 2\,NH_4Cl = ZnCl_2 + 2\,NH_3 + MnO + H_2O$ ist.

Auch diese Reaktionsgleichung kann nicht als richtig angesehen werden, selbst wenn man sie nur als primäre Reaktion annimmt wie Günther-Schulze [3]), welcher der Meinung ist, daß dann in zweiter Linie sich je ein MnO und ein MnO_2 zu Mn_2O_3 zusammenlagern. Das ist deshalb abzulehnen, weil, wie oben gezeigt, im Mn_2O_3 dreiwertiges, nicht aber ein Gemisch von zwei- und vierwertigem Mangan vorliegt.

Aber gleichgültig, wie man sich den Verlauf in einzelnen auch erklärt, so muß man doch als feststehende Tatsache annehmen, daß zunächst an der Zinkelektrode ein Potential herrscht, welches einerseits durch den zuerst von Nernst angenommenen Lösungsdruck des Zinks bestimmt wird, andererseits aber dem Logarithmus der Konzentration der Zinkjonen in der Lösung umgekehrt proportional ist. Durch den großen Lösungsdruck des Zinks gehen Zinkjonen in Lösung, wobei das Zinkblech selbst negativ elektrisch geladen wird. Wird das Element kurz geschlossen, so wandern die Elektronen über den Draht zum Kohlenstab und können hier Wasserstoffjonen entladen. Der atomare Wasserstoff kann nun erstens einfach in molaren übergehen und in die Atmosphäre entweichen; zweitens kann er mit dem gelösten Luftsauerstoff unter Bildung von H_2O reagieren; drittens aber kann er auch mit dem Braunstein reagieren. Welche von diesen Reaktionen sich jeweils abspielt, ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Braunstein an der Anode verhält sich nämlich so, als ob der in ihm enthaltene Sauerstoff auch einen Druck gegen die

[1]) Chemiker-Zeitung **51**, 602 (1921).
[2]) Elektrochemisches Praktikum 1919 S. 104.
[3]) Galvanische Elemente und Schwachstromakkumulatoren S. 14 (1928).

Lösung auszüben vermöchte, indem man etwa das Bestreben des MnO_2 in eine niedrigere Wertigkeitsstufe überzugehen als einen Sauerstoffdruck, oder vielleicht besser als ein Oxydationspotential bezeichnet. Die Größe des Potentials ist allerdings nicht nur vom Sauerstoff des Mangandioxyd abhängig, sondern wird auch mit bestimmt durch den von der Kohle gelösten Luftsauerstoff. So stammt das hohe Anfangspotential wahrscheinlich vom gelösten Luftsauerstoff, wovon später aber noch die Rede sein wird.

Läßt man das Element arbeiten, so wird der zunächst abgeschiedene Wasserstoff vom Braunstein so schnell verbrannt werden, als es dem Sauerstoffdruck entspricht, so daß die Konzentration der Wasserstoffjonen sehr klein gehalten wird. Ist nun die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Verbrennung so klein, daß nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Wasserstoffs sofort verbrannt wird, so tritt mit der Zeit eine Anreicherung von Wasserstoff ein, das Element hat sich polarisiert, die Spannung fällt. Eine solche Polarisation wird nicht eintreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit des MnO_2 mit Wasserstoff so groß ist, daß der gesamte entwickelte Wasserstoff sofort verbrannt wird.

Außer dieser rein chemischen Polarisation ist noch eine Konzentrationspolarisation möglich, die dann eintritt, wenn mehr Wasserstoffjonen entladen werden, als durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit in der Zeiteinheit nachgeliefert werden, d.h. die Lösung an der Elektrode verarmt derart stark an Wasserstoffjonen, daß ein Überschuß von OH-Jonen entsteht. Der Reaktionsmechanismus der Wasserstoffverbrennung am Braunstein kann etwa folgendermaßen erklärt werden:

1) $MnO_2 + 2\,H_2O = Mn(OH)_4$ (Hydratation)
2) $Mn(OH)_4 = Mn^{++++} + 4\,(OH)'$ (Dissoziation)
3) $Mn^{++++} + 0 = Mn^{+++}$,
4) $(OH)' + H^+ = H_2O$.

Die durch die Hydratation und Dissoziation in Lösung gehenden vierwertigen Manganionen geben eine positive Ladung an den Kohlestab ab, und das dadurch freiwerdende Hydroxylion reagiert mit Wasserstoffion unter Bildung von Wasser.

Wenn Konzentrations-Polarisation eintritt, dann verschiebt sich das Gleichgewicht in Gleichung 2 infolge der grösseren OH-Jonen-Konzentration nach links, d.h. die Konzentration der Mn^{++++} Jonen wird geringer, und das Potential fällt. Dass Mangandioxyd nur bis zum Mn_2O_3 reduziert wird, wird weiter unten bewiesen.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, dass in der elektromotorischen Kette Zn/ NH_4Cl/ MnO_2/ Kohle, die ein Gesamtpotential von 1,5 Volt hat, MnO_2 wirklich reduziert wird, dass aber je nach Dauer der Inanspruchnahme das Potential sehr bald sinkt (um sich allerdings später bei längerer Ruhe wieder zu erholen), mit anderen Worten, dass die Reaktion schon dann ins Stocken kommt, bevor der Braunstein seinen Sauerstoff gänzlich abgegeben hat, und dass das Element selbst nach mehrmaligen

Erholungspausen schliesslich seinen Dienst gänzlich versagt.

Um nun die Verhältnisse bei der Reduktion des Braunsteins in der Beutelelektrode näher kennen zu lernen, fertigte ich mir solche sogenannten „Puppen" (mit diesem Ausdruck bezeichnet man die Kohle-Elektrode, die von einem Gemisch von Grafit und Braunstein umgeben ist) selbst in grösserer Menge an. In der Industrie verfährt man so, dass man das Gemisch von Braunstein und Grafit mit etwas Elektrolyt-Lösung tränkt, dann mit ziemlich hohem Druck (50—100 Atm. Druck) um einen Kohlestab presst, das Ganze mit dünner Leinwand umwikkelt und in einen passenden Zinkbecher, der zum Teil mit Elektrolytmasse gefüllt ist (die man meist mittels Stärkekleister zu einem steifen Brei angerührt hat) einsetzt. Ich verfuhr nun teils aus technischen Gründen, teils um im einzelnen genauer arbeiten zu können, etwas anders. Ich nahm kleine Glaszylinder von etwa 4 cm Höhe und 1,5 cm lichter Weite, die ich an der unteren Seite durch Pergamentpapier, das durch einen Gummiring gehalten wurde, abschloss. In die Mitte des Zylinders setzte ich dann einen Kohlestab von 5 mm Dicke, wie man sie allgemein in den Trockenelementen vorfindet, der oben die übliche Metallkapsel trug; um diesen Kohlestab wurde dann das Braunstein-Grafitgemisch, welches vorher mit Ammoniumchlorid-Lösung angefeuchtet war, gesetzt. Diese Puppe hängte ich dann in ein Glasgefäss, das etwa 200 ccm 20 %ige Ammoniumchlorid-Lösung enthielt. Der Puppe stand ein gewalztes Zinkblech von der Grösse $10 \times 5 \times 0{,}2$ cm gegenüber. Das Element war damit fertig. Die Menge Braunstein war je nach der Art verschieden. Das Mischungsverhältnis von Braunstein und Grafit war immer etwa 5 : 1, da M. Gruhl [1]) durch eine Reihe von Versuchen festgestellt hat, dass dies für die Ausnutzung des Braunsteins das günstigste Verhältnis ist. Als Grafit diente ein guter Ceylon-Grafit, der 99,8 % Kohlenstoff enthielt.

Bei den einzelnen Messungen verfuhr ich nun wie folgt: Das von mir selbst gebaute Element wurde über einen Widerstand von 7,2 Ohm geschlossen (s. Skizze 1, Seite 43).

Ein neu gebautes Element liess ich immer 15—20 Min. ruhig stehen. Dann wurde die Klemmenspannung mittels des Kapillarelektrometers und der Wheatstoneschen Brücke nach dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren ermittelt, und dann der Stromkreis geschlossen. In bestimmten Zeitabschnitten wurde dann immer der Stromkreis unterbrochen und die Spannung wieder gemessen. (Man muss hierbei sehr schnell arbeiten, da die Spannung augenblicklich wieder zu steigen beginnt). Sobald die Spannung auf 0,75 Volt abgefallen war, wurde der Versuch abgebrochen, und das Element konnte sich längere Zeit erholen, worauf eine neue Zeit-Spannungskurve aufgenommen wurde. In

[1]) Chem. Zeit. **31**, 214 (1925).

einem Koordinatensystem wurden dann die gefundenen Werte, und zwar die Zeit als Abzisse und die Spannung als Ordinate aufgetragen.

Versuch 1 und 2.

Bei diesen Versuchen diente als Material ein 100 %-iger reiner Braunstein, der aus Manganonitrat durch Erhitzen auf etwa 450° C. gewonnen war; der Widerstand im Stromkreis betrug 7,2 Ohm.

Beide Kurven verlaufen etwa gleich, was für eine gute Reproduzierbarkeit der Werte spricht. Nach etwa 3,5 Std. war die Spannung auf 0,75 Volt abgefallen. Nach einstündiger Erholung zeigten sie wieder 0,95 Volt, nach 15 Std. wieder 1,05 Volt. Nahm man die Elemente aber wieder in Betrieb, so sank die Spannung entschieden schneller ab als beim ersten Mal. Diese so verbrauchten Puppen wurden nach dem Versuch quantitativ auf ihren Gehalt an Manganoxyden untersucht. Zu diesem Zwecke wurde der Puppeninhalt (das Braunstein-Graphitgemisch) vorsichtig in ein Becherglas gegeben, dann in eine vorher gewogenen Tonfiltertiegel gespült und etwa 5 bis 10 mal mit heissem Wasser gewaschen, um alle wasserlöslichen Salze (Ammonium- und Zinkchlorid usw.) zu entfernen. Im Filtrat konnte Mangan nicht nachgewiesen werden, so dass also eine Reduktion bis zum Manganosalz nicht in Frage kommt. Der Filterrückstand wurde dann etwa 3 Stunden bei 105° getrocknet und gewogen. Da der Gehalt an Graphit im Gemisch bekannt war, so liess sich das Gesamtgewicht der Manganoxyde leicht berechnen. Das trockene Gemisch wurde in einem Frerichs-Normann-Ofen 10 Stunden auf 550° im Stickstoffstrom erhitzt, (um eine Verbrennung des Graphits möglichst zu vermeiden). Es wurde ein Kaliapparat vorgelegt, um zu CO_2 verbrannten Graphit hier später zurückwägen zu können. Auf diese Weise ist es möglich den Sauerstoffverlust ziemlich genau zu bestimmen und daraus das MnO_2 zu berechnen. Hiernach wurde der Gesamt-Gehalt an Mangan des Produktes gravimetisch bestimmt. Hierbei fand sich ein Wert wie er der Formel Mn_2O_3 zukommt. Wäre der Wert niedriger, so müsste man annehmen, dass noch niederere Oxyde als Mn_2O_3 in dem Gemisch vorhanden wären, wäre der Wert höher, so hätte sich nicht alles MnO_2 zu Mn_2O_3 umgesetzt.

Beleganalyse 1: 4,9628 g Gemisch bestehend aus 3,9424 Manganoxyd und 1,0204 g Graphit. Nach dem Erhitzen auf 550° wog das Gemisch noch 4,6524 g. Der Gewichtsverlust ist also 0.3104.

Der Kali-Apparat hatte um 0,0473 g zugenommen.

0,0473 g CO_2 entsprechen 0,0129 g Graphit, so daß für Sauerstoff-Verlust noch 0,2975 g übrig bleibt. Daraus berechnet sich für MnO_2 3,2327 g.

Das Restprodukt wog noch 4,6524 g, wovon 3,6449 g auf Manganoxyde entfallen. Dies wurde in Salzsäure gelöst und das Mangan gravimetrisch bestimmt, gefunden wurden 2,5371 g Mn.

3,6442 : 2,5371 = Mn_2O_3 : 2Mn. Für Mn_2O_3, entstanden aus der Reaktion im Element, wurde 0,7097 berechnet.

Beleganalyse 2: 5,3592 g Gemisch bestehend aus 4,2174 g Manganoxyd und 1,1418 g Graphit werden auf 550° erhitzt

Gewicht nach dem Erhitzen	5,0250
Verlust	0,3342
CO_2 gefunden	0,0755
daraus berechnet Graphit	0,0206
es bleibt für Sauerstoff	0,3136
daraus berechnet MnO_2	3,4079.

Der geglühte Rückstand wird in HCl gelöst und Mangan bestimmt. 3,9038 g Manganoxyd enthielten 2,7161 g Mangan.

3,9038 : 2,7161 wie MnO_2 : 2 Mn.

Für Mn_2O_3 entstanden durch Reaktion und Element ergeben sich 0,8095 g.

Die Analyseergebnisse zeigen zweierlei:

1) dass das Mangandioxyd nur bis zum Manganioxyd reduziert wird; denn dass das Verhältnis der gefundenen Manganwerte zum Manganoxyd so genau mit dem Verhältnis von 2 Mn zu Mn_2O_3 bei wiederholten Versuchen stimmt, spricht unbedingt dafür, obwohl natürlich eine zufällige Zusammensetzung von MnO_2 und Mn_2O_3 und Mn_3O_4 den gleichen Wert ergeben könnte.

2) dass bei der Erschöpfung des Elementes nur ein verhältnismäßig geringer Teil, etwa 20 % des Mangandioxyd wirklich verbraucht wird.

Um die erste Frage eindeutig zu klären, wurde noch folgender Versuch gemacht:

In der gleichen Weise wie oben geschildert, wurden neue Puppen hergestellt, nur dass ich anstatt MnO_2 jetzt Mn_2O_3 nahm, und zwar je eine aus gefälltem und geglühtem Manganioxyd. Wie die Kurven 3 und 4 zeigen, hatten beide eine Anfangsspannung von 1,1 Volt, fielen aber schon innerhalb einiger Minuten auf 0,3 Volt ab; nach einer Erholungszeit von einer halben Stunde zeigten sie wieder 1,0 Volt, um nach Jnbetriebnahme sofort wieder stark abzufallen. Beide Puppen wurden dann so analysiert, dass je ein Teil von ihnen mit verdünnter Schwefelsäure aufgekocht, filtriert und im Filtrat das Mangan bestimmt wurde. Beide zeigten den Wert, wie sie reinem Mn_2O_3 zukommt. Der Mangangehalt sowie im Filter wie im Filtrat war gleich wie die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

	Mn im Filtrat	*Mn im Filterrückstand*
1)	0,2876	0,2881
2)	0,3744	0,3738

Damit war eindeutig erwiesen, dass Mn_2O_3 nicht imstande ist, im sogenannten Leclanché-Element eine depolarisierende Wirkung

auszuüben, dass der Braunstein also in keinem Falle weiter reduziert wird als bis zum Manganioxyd. Dies vereinfachte insofern die weiteren Untersuchungen, als es nicht mehr nötig war, die verbrauchten Puppen auf die verschiedenen Manganoxyde zu untersuchen, sondern eine Bestimmung des in Schwefelsäure löslichen Teiles genügte um festzustellen, wieviel Mangandioxyd sich zu Mn_2O_3 reduziert hat.

Der geringe Prozentgehalt des bis zur Erschöpfung des Elementes wirklich umgesetzten Braunsteins bei den ersten Versuchen konnte vielleicht an der schon früher erwähnten geringeren Reaktionsfähigkeit des stark geglühten Produktes liegen. Deshalb wurden in der nächsten Versuchsreihe die verschiedensten Braunsteinarten, die ich teils selbst hergestellt hatte, teils mir von Kunstbraunstein-Fabriken gütigst zur Verfügung gestellt waren, zu Puppen verarbeitet und die Zeit-Spannungskurve aufgenommen.

Von diesen Braunsteinarten wurde zunächst der Gehalt an MnO_2 bestimmt und das sog. Schüttvolumen, worunter das Verhältnis von Gewicht zu Volumen bei lockerer Aufschüttung des Stoffes verstanden ist. Als Schüttvolumen 1 wurde gesetzt das Volumen von 10 g 100 %ig. reinem Mangandioxyd, das durch Glühen von Manganonitrat erhalten wurde, und darauf das Schüttvolumen der anderen Braunsteinarten bezogen.

Braunstein-Art		*% MnO_2*	*Schüttvolumen*
MnO_2	A	100	1
„	B	82,88	2,4
„	C	80,03	2,6
„	D	76,43	2,1
„	E	77,54	1,8

Zu diesen hier aufgeführten Braunsteinarten sind unter Kurve 5 bis 9 auch die dazugehörigen Zeit-Spannungskurven wiedergegeben.

Tabelle 5.

	MnO_2 angew.	*Mn_2O_3 gef.*	*MnO_2 verbr.*	*%*
A	4,2023	0,5846	0,6438	15,32
B	2,2433	0,5200	0,5727	23,44
C	2,7649	0,5340	0,5881	21,27
D	2,5151	0,4003	0,4399	17,49
E	2,5914	0,4288	0,4723	19,75

Wie die Tabelle 5 zeigt schwanken die Werte des wirklich umgesetzten Braunsteins zwischen 15 bis 24 % des in der Puppe vorhandenen. Die Ursachen dieses frühen Versagens sind ganz sicher verschiedener Art. Die wichtigste ist wohl der wachsende hohe innere Widerstand der Puppe. Mangandioxyd ist an und für sich schon ein schlechter Leiter; sind aber erst einmal die

äusseren Schichten der Puppe erschöpft, so ist eine größere Zeit nötig, bis die Wasserstoffionen bis zum unverbrauchten MnO_2 vorgedrungen sind. Wäre es möglich, z.B. durch mechanische Rührung immer wieder frischen Braunstein an die äusserste Schicht der Puppe zu bringen, so müsste ein solches Element längere Zeit zu arbeiten imstande sein.

Zur Prüfung nahm ich einige der erschöpften Puppen, entfernte sie aus dem Glaszylinder, zerrieb sie in einem Mörser und mischte sie wieder gründlich durch; alsdann wurde sie wieder in den Glaszylinder eingefüllt und von dieser Puppe eine neue Spannungskurve aufgenommen (Kurve 10—11). Die Elemente zeigten wieder eine ziemlich hohe Anfangsspannung, fielen aber doch entschieden schneller ab als Elemente mit ganz neuen Puppen, ein Beweis dafür, wie störend die Anwesenheit von niederen Manganoxyden, auch von Mn_2O_3, in den zur Elementfabrikation verwendeten Braunsteinarten ist.

Eine seltsame Erscheinung bei allen bisher angegebenen Spannungskurven ist der hohe Anfangswert, der aber schon nach einigen Minuten steil abfällt, und der selbst nach längerer Erholungszeit niemals wieder erreicht wird. Schliesst man ein Element auch nur 5—10 Min. kurz und überlässt es dann der Ruhe, so wird selbst nach mehrstündigem Stehen die Anfangsspannung nicht mehr erreicht. Besonders hoch ist diese bei den Braunsteinarten, die durch Fällung gewonnen werden. K. Arndt [1]) glaubt diese hohe Anfangsspannung durch die Annahme erklären zu können, dass zu Beginn geringe Mengen freies Chlor sich im Elektrolyten befinden, die von der Kohle gelöst werden und so die hohe Anfangsspannung hervorrufen. Mir scheint das wenig einleuchtend, schon aus dem einfachen Grunde, dass dann der starke Unterschied zwischen den einzelnen Braunsteinarten nicht erklärlich ist. Vielmehr scheinen mir einige triftige Gründe dafür zu sprechen, dass diese Erscheinung auf den Luftsauerstoff zurückzuführen ist, der in dem Puppengemisch gelöst ist. Dieser wird zu Beginn der Reaktion zuerst zur Oxydation verbraucht. Denn 1) der durch Fällung hergestellte Braunstein hat etwa das 2—3 fache Schüttvolumen als der durch Glühen gewonnene, enthält also zwischen den einzelnen Teilchen entschieden mehr adsorbierte Luft, woraus die höhere Anfangsspannung zu erklären ist; 2) kocht man eine Probe von etwa 10 g Mangandioxyd etwa 1 Stde. mit dest. Wasser aus, bringt das feuchte Produkt schnell in eine Puppe und vergiesst diese mit Paraffin, sodass der Luftsauerstoff nicht mehr hinzudringen kann, so findet man, dass die hohe Anfangsspannung fast ganz verschwunden ist wie der Vergleich der Kurven 11_1 und 12 zeigt. Ein dritter Grund wird noch weiter unter angegeben werden.

Bei der Kurve 12 (denn diese zeigt das mit Paraffin vergos-

---

[1]) K. Arndt, Lehrbuch der techn. Elektrochemie S. 512 (1929).

sene Element im Gegensatz zur Puppe 11_1) fällt nicht nur die geringe Anfangsspannung auf, sondern auch, dass dies Element in entschieden kürzerer Zeit erschöpft war, als die nicht abgedichteten Elemente. Lag dieser schnellere Spannungsabfall nur am Auskochen oder am Paraffinieren? Ich kochte nochmals 2 Proben aus; Puppe 13 blieb offen, Puppe 14 wurde paraffiniert, während die Puppen sonst in ganz gleicher Weise behandelt waren. Wie ein Blick auf die Kurven zeigt, fehlt beiden die hohe Anfangsspannung, aber nur die abgedichtete Puppe versagt so schnell ihren Dienst. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, der Erfolg war aber stets der gleiche. Dies legt die Vermutung nahe, dass neben dem Sauerstoff des Mangandioxyds und dem Luftsauerstoff, der von diesem zu Beginn der Reaktion gelöst war, auch noch in weiteren Verlauf der Reaktion der Luftsauerstoff, der an die Puppe herandringt, bei der Depolarisation eine Rolle spielt. Es ist bekannt, dass der Luftsauerstoff hierzu recht gut brauchbar ist; hat man doch sogar Elemente gebaut, in denen der Luftsauerstoff allein als Depolarisator dient. Man muss nur sorgen, dass der Sauerstoff genügend gut an die Elektrode herankann (z.B. durch mechanische Rührung) und dass man dem Element bei nur kurzer Beanspruchung lange Erholungszeit gönnt. Wenn das Braunsteinelement aber einmal in Betrieb ist, so kann der Luftsauerstoff nur noch in verhältnismässig geringem Masse an der Reaktion sich beteiligen, da die im Gemisch befindlichem Gasräume bald ganz von dem eindringenden Wasserstoff erfüllt werden, sodass es dem Luftsauerstoff kaum möglich ist, in die Puppe tiefer vorzudringen.

Doch dies braucht nicht allein der Grund zu sein, weshalb die paraffinierten Elemente schneller ihren Dienst versagen. Der Braunstein ist nicht so reaktionsfreudig, dass er bei längerer Belastung allen Wasserstoff sofort verbrennen kann, weshalb er zwischendurch einer längeren Erholungspause bedarf, in welcher er den freien Wasserstoff aufarbeiten kann. Bei dem Ueberschuss an freiem Wasserstoff ist es nun nicht ausgeschlossen, dass ein Teil unverbrannt in die Atmospäre austritt. Wird ihm dieser Weg aber durch Abdichten mittels Paraffin verlegt, so muss die Polarisation schneller steigen, also die Spannung schneller absinken. Es war demnach zu untersuchen, ob beim längeren Gebrauch eines Braunsteinelementes auf die Dauer an der Braunsteinelektrode eine Gasentwickelung stattfindet. Ich wählte für diesen Versuch folgende Versuchsanordnung. (S. Skizze II, Seite 43). Die fertige Braunsteinpuppe wurde erst mit wenig feinem Sägemehl überschichtet und dann mit Paraffin so abgedichtet, dass ein dünnes Glasröhrchen durch die Parraffinschicht bis in die Sägemehllage führte (Das Sägemehl wurde hineingetan, um über dem Braunstein einen freien Gasraum zu gewinnen, wodurch eine einwandfreiere Druckregulierung garantiert wurde). Das Glasröhrchen (lichte Weite 1 mm) war so gebogen, dass es in einem

zweiten Becherglas unter Wasser in einer oben verschmolzenen, engen, mit Wasser gefüllten Glasrohr mündete. Das Röhrchen war nicht mit Wasser gefüllt, nur an einer Stelle war ein Wassertropfen, der das Rohr an dieser Stelle ausfüllte. Zur Füllung der Puppe diente der Braunstein vom Schüttvolumen 1. Es wurden etwa 6 g verwendet. Als das Element nun in Betrieb genommen wurde, trat zunächst keine Gasentwickelung ein; im Gegenteil, der Wassertropfen wanderte in dem Glasröhrchen langsam auf das Element zu, was deutlich zeigte, dass im Element zu Beginn ein Unterdruck entstand. Dies ist leicht erklärlich aus dem, was oben schon über den Luftsauerstoff gesagt wurde. Der ankommende Wasserstoff verbraucht zunächst den Luftsauerstoff, was durch den im Element entstehenden Unterdruck vielleicht am einwandfreiesten bewiesen wird. Der Unterdruck verschwand aber bald, der Tropfen wanderte wieder langsam zurück und wurde allmählich aus dem Glasrohr herausgedrückt. Von einer merkbaren Gasentwickelung war jedoch in den ersten 2 Stunden kaum etwas zu merken; noch nicht ein halber ccm hatte sich in dem Rohre angesammelt. Dann aber begann die Gasentwickelung lebhafter zu werden, und bis zur völligen Erschöpfung des Elementes hatte sich das 30 cm hohe Glasrohr etwa bis zur Hälfte mit Gas gefüllt, das teils aus Luft vom Röhrchen R teils aus Wasserstoff bestand. Als ich die Versuche wiederholte, musste ich immer wieder die gleiche Erscheinung feststellen. Hieraus erhellt nun eindeutig, dass bei weitem nicht der gesamte freiwerdende Wasserstoff, der zum Braunstein gelangt, auch von diesem verbrannt wird, vielmehr wird ein Teil vom Luftsauerstoff verbrannt, während ein dritter Teil unverbrannt in die Atmosphäre entweicht, soweit ihm hierzu die Möglichkeit gegeben wird.

Aus diesem Grunde ist es kaum wahrscheinlich, dass bei einem Vergleich zwischen der Leistung eines solchen Elementes und der Menge des reduzierten Braunsteins die gefundenen Werte genau übereinstimmen. Denn nimmt man an, dass die Vorgänge im Element nach den Gleichungen:

$$Zn + 2\,NH_4Cl + 2\,MnO_2 = ZnCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O + Mn_2O_3$$

und

$$Zn + H_2O + 2\,MnO_2 = Zn(OH)_2 + Mn_2O_3$$

verlaufen, so liefert nach dem Faradayschen Gesetz ein Mol $MnO_2 = 86{,}93$ g genau die Elektrizitätsmenge, die bei der Elektrolyse ein elektrochemisches Gramm-Aequivalent zur Abscheidung bringt, nämlich 96540 Coulombs = 26,8 Ah.

Zur genaueren Prüfung der Verhältnisse ersetzte ich in meiner Apparatur den Widerstand durch ein Kupfer-Coulometer. 1 Faraday scheidet hierin 63,570 : 2 = 31,785 g Cupfer ab. Wurde also nach einem Versuch die verbrauchte Menge Braunstein und die abgeschiedene Menge Kupfer bestimmt, so mussten diese im äquivalenten Verhältnisse stehen.

1. Versuch: Es wurde ein reiner 100 %iger Braunstein benutzt (durch Glühen von Manganonitrat erhalten). Das Element war nicht abgedichtet, sodass der Luftsauerstoff frei hinzutreten konnte. Wie die Kurve 15 zeigt, war die Spannung des Elementes etwa nach 180 Min. auf 0,75 Volt abgefallen; hier wurde der Versuch abgebrochen und die Puppe analysiert.

Die Puppe enthielt 7,105 g MnO_2, durch Analyse wurde gefunden an Mn_2O_3 0,8762 g, was 0,9648 g verbrauchten Mangandioxyd entspricht = 12,51 %. Nun gilt:

86,93 g MnO_2 entsprechen 31,785 g Kupfer,
0,9648 „ „ „ 0,3527 „ „ .

An der Kupferkathode müssten sich also 0,3527 g Kupfer abgeschieden haben. Die Kathode wog aber:

nach dem Versuch	11,4272 g,
vor „ „	11,0469 g,
abgeschiedenes Kupfer	0,3803 g.

Der Wert ist also entschieden höher als man erwarten dürfte, nämlich 7,83 %, wenn man nicht annimmt, dass der Luftsauerstoff eine entscheidende Rolle bei den Vorgängen im Element spielt. Noch grösser ist der Unterschied, wenn man statt des stark gesinterden 100 %igen MnO_2 ein gefälltes Mangandioxyd verwendet mit hohem Schüttvolumen.

2. Versuch: (Kurve 15_1) Verwendet wurden 4,2438 g $MnO_2 \cdot H_2O$, was einem Gehalt an MnO_2 von 3,3935 g entspricht. Nach Abfall der Spannungskurve auf 0,75 Volt wurden durch Analyse gefunden 0,4927 g Mn_2O_3, was 0,5303 g verbrachten MnO_2 gleichkommt. Zu erwarten war demnach an der Kupferkathode eine Gewichtszunahme (siehe Ansatz oben) von 0,1939 g Kupfer.

Gewicht nach dem Versuch	11,6685 g,
„ vor „ „	11,4272 g,
abgeschiedenes Kupfer	0,2413 g.

Diese auffällig hohe Zahl (beträgt doch das Zuviel 24,45 %) konnte durch wiederholte Versuche bestätigt werden, deren Resultate im einzelnen durch Tabelle 6 wiedergegeben werden.

Tabelle 6.

MnO_2 verbr.	*Cu theor.*	*Cu gef.*	*Zuviel in %*
0,6438	0,2354	0,2550	8,32
0,5727	0,2094	0,2563	22,41
0,5881	0,2150	0,2565	19,29
0,4399	0,1608	0,1889	17,48
0,4723	0,1727	0,2038	18,03

Diese Resultate weisen unbedingt darauf hin, dass es nicht möglich ist, aus der Leistung eines Braunsteinelementes, gemessen am Kupfercoulometer, einen Rückschluss zu ziehen auf die verbrauchte Menge Mangandioxyd oder gar diese Menge daraus

zu berechnen, wie man es bisher in Ermangelung eines anderen analytischen Weges getan hat. Zum Beispiel hat M. Gruhl [1]) in einer Arbeit zahlreiche Messversuche an selbstgebauten Braunsteinelementen ausgeführt und die verbrauchte Menge MnO_2 aus dem am Coulometer abgeschiedenen Kupfer berechnet. Nach dem hier ausgeführten können die von Gruhl errechneten Werte wohl kaum ganz den Tatsachen entsprechen, besonders da Gruhl sich der Meinung von Müller anschliesst und annimmt, dass die Reduktion des MnO_2 bis zu MnO geht und darauf die einzelnen Bestimmungen ausrechnet. Er nimmt also an, dass 1 Mol MnO_2 imstande ist, 2 Faraday zu leisten, während ihm in Wirklichkeit nur 1 Faraday zukommt.

Jn einigen weiteren Versuchen wurde nun das Verhältnis von Leistung zu Reduktion geprüft, wenn der Luftsauerstoff durch Abdichten mit Paraffin möglichst ausgeschlossen war (siehe Kurve 16 und 17).

Bei Versuch 16 wurde durch Glühen erhaltener 100 %ig. Braunstein, bei Versuch 17 durch Fällen erhaltenes Mangandioxyd-Hydrat benutzt. Beide Braunsteinarten wurden vor der Einfüllung in die Puppe erst in destillierten Wasser etwa $^1/_2$ Stde. ausgekocht und so von der gelösten Luft befreit. Die Analysenwerte gibt Tabelle 7 wieder.

Tabelle 7.

MnO_2 verbr.	*Cu theor.*	*Cu gef.*
0,7842	0,2867	0,2879
0,4743	0,1734	0,1766

Bei Versuch 16 wird der zu erwartende Wert fast quantitativ erreicht, während bei Versuch 17 die abgeschiedene Kupfermenge immer noch den theoretischen Wert um ein geringes übersteigt.

Der hohe Ueberschuss an abgeschiedenem Kupfer in den Versuchen 14 und 15 ist wohl nur zu erklären, wenn man annimmt, dass der Braunstein und auch der Grafit imstande sind, beträchtliche Mengen Gas (in diesem Falle Luft) zu adsorbieren, und zwar ein mehrfaches ihres Eigenvolumens.

Die vielfachen Beobachtungen, dass Grafitarten, die sich durch hohes Leitvermögen, vorzügliche Reinheit und „Fettigkeit" auszeichnen, also an und für sich sehr geeignet erscheinen für die Verwendung in Braunsteinelementen, sich bei der einen Braunsteinart recht gut bewähren, bei der anderen aber nicht, sodass man in der Technik den verschiedenen Braunsteinarten auch immer einen Grafit zusetzen muss, der sich „mit ihm verträgt", finden vielleicht dadurch eine Erklärung, dass das Adsorptionsvermögen von Gasen durch die eine Kombination getördert, durch die andere aber gehemmt wird. Eine Nachprüfung dieser bisher

[1]) l.c.

ungeklärten Frage von dieser Seite dürfte dem Problem wahrscheinlich entschieden näher kommen. Da aber Angaben, welche Braunsteinarten sich mit bestimmten Grafitarten am besten paaren, nicht im Rahmen dieser Arbeit liegen, experimentell hier auch zu weit führen würden und schliesslich auch nur ein rein technisches Jnteresse haben, so habe ich mich hiermit nicht weiter befasst.

Alle bisher geschilderten Versuche wurden nur bis zu einem Spannungsabfall bis zu 0,75 Volt beobachtet und dann abgebrochen. Es wäre aber falsch, das Element damit für restlos erschöpft zu halten. Nur ist ein Element von der Spannung 0,75 Volt praktisch nicht mehr arbeitsiähig. Lässt man das Element aber eine Zeit lang ruhig stehen, ohne dass es weiter Arbeit zu leisten hat, so steigt die Spannung langsam wieder an, das Element erholt sich. Wie schon oben ausgeführt wurde, ist die Wasserstoff-Verbrennung an der Braunstein-Elektrode nur eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit des Braunsteins. Wird also dem zu langsam arbeitenden Mangandioxyd Zeit gelassen, die überschüssigen Mengen freien Wasserstoffs, welche durch ihre polarisierende Wirkung die Spannung des Elementes herunterdrücken, aufzuarbeiten oder dem Wasserstoff Gelegenheit gegeben in die Atmosphäre zu entweichen, so muss sich das Element erholen.

Bei einer ganzen Reihe von Puppen wurden nun Erholungsversuche angestellt. Die einzelnen Elemente wurden nach ihrem Spannungsabfall auf 0,75 Volt etwa 15 Std. der Ruhe überlassen und regelmässig auf ihre Spannungs-Zunahme in dieser Zeit geprüft. Die Kurven in Kurventabelle 18 zeigen mehrere solche Erholungskurven von Puppen mit verschiedenem Braunsteinmaterial. Die Kurven A bis E entsprechen den oben schon näher definierten Braunsteinarten A bis E. Wie man sieht, hat der kompakte Braunstein A die kürzeste Erholungszeit nötig. Schon nach etwa 3 Std. bleibt die Spannung ziemlich konstant. Die längste Erholungszeit braucht der voluminöseste Braunstein C, etwa 10 Std.; aber trotzdem erreicht er keine viel höhere Spannung als der Braunstein A. Dies Verhalten ist leicht daraus zu erklären, dass der voluminöse Braunstein C viel mehr Gas zu adsorbieren vermag, als der kompakte Braunstein A, und darum trotz seiner grösseren Reaktionsfähigkeit doch mehr Zeit zur Aufarbeitung (oder zur Diffusion in die Atmosphäre) nötig hat. Denn bei dem in Kurve 18_1 wiedergegebenen Versuche handelt es sich um offene Elemente. Eine weitere Versuchsreihe wurde auch noch mit durch Paraffin abgedichteten Elementen gemacht, die in Kurventabelle 19 wiedergegeben ist. Die Ergebnisse entsprechen ganz den Erwartungen; zur Erholung ist fast die doppelte Zeit nötig; denn die unverbrauchte Wasserstoffmenge muss hier ganz vom Braunstein verbrannt werden, ein Entweichen in die Atmosphäre ist nicht möglich, ebenso wenig möglich wie ein Eindringen des Luftsauerstoffs.

Diese wiedererholten Elemente wurden dann wieder kurz geschlossen, und eine neue Zeit-Spannungskurve wurde aufgenommen (Kurve 20 und 21). Die Kurven verlaufen entschieden steiler als bei neuen Elementen; denn je weiter der Wasserstoff zu dem unverbrauchten Braunstein vordringen muss, um verbrannt zu werden, desto mehr sammelt sich an unverbranntem Wasserstoff an der Puppe an, die Polarisation steigt schneller, die Spannung fällt.

Natürlich ist dies noch stärker bei den abgedichteten Puppen der Fall, wie an den Kurven auch deutlich zu sehen ist (Kurventabelle 21_1). Lässt man die erschöpften Elemente sich wieder erholen, so kann man nach einiger Zeit sie wieder Arbeit leisten lassen. Die Arbeitsperiode wird aber immer kürzer, während die Erholungszeit prozentualiter steigt, ohne den jeweilig vorangehenden Höchstwert der Spannung wieder ganz zu erreichen (wenigstens nicht innerhalb der geprüften Versuchszeiten). Die Spannungskurve eines solchen endlich völlig erschöpften Elementes sieht dann etwa wie die Kurve 22 aus. Der gesamte verbrauchte Braunstein ist dann etwa 10 % höher, als wenn man den Versuch nach dem ersten Spannungsabfall auf 0,75 Volt abbricht, wie die beiden nachstehenden Analysenresultate zeigen.

Analyse von völlig erschöpften Puppen:

	MnO_2-Gehalt	*MnO_2 verbr.*	*in Prozent*
MnO_2 geglüht:	5,7432	1,4978	26,08
„ gefällt:	3,2411	0,9875	30,47

Die längste Lebensdauer hat ein Element, wenn man es immer nur kurze Zeit, etwa 5 Min. arbeiten lässt, und dann 10 bis 15 Min. Erholung einschaltet. Aber auch hier wird bei weitem nicht aller Braunstein verbraucht, wie die beiden nachstehenden Analysen zeigen.

MnO_2-Gehalt	*MnO_2 verbr.*	*in Prozent*
6,1121	1,7444	28,54
4,5624	1,5138	33,18

KATALYTISCHE BEEINFLUSSUNG DES MANGANDIOXYDS

Nach der immer wieder gemachten Beobachtung, dass das Braunsteinelement entschieden früher seinen Dienst versagt, als bis dass der vorhandene Braunstein wirklich verbraucht ist, schien es nicht uninteressant, nach Mitteln und Wegen zu suchen, die Rentabilität eines Braunsteinelementes nach Möglichkeit zu erhöhen. Die Möglichkeit, die Aktivität des Braunsteins

im Element so zu erhöhen, dass er auch bei längerer Beanspruchung immer noch mit genügender Geschwindigkeit den freien Wasserstoff oxydiert, ist sicher nicht ausgeschlossen. Eine solche Aktivierung des Mangandioxyds ist schon, wenn auch auf einem ganz anderen Gebiete, angestrebt und erreicht worden, nämlich bei der Verwendung des Braunsteins als Oxydationsmittel in Gasmasken-Einsätzen zum Schutze gegen Kohlenoxydgas. Während des Krieges brachten die Amerikaner ein Oxydationsgemisch heraus, „Hopcalit" genannt, das sich aus 50 % MnO_2, 30 % CuO, 15 % Kobaltoxyd und 5 % Ag_2O zusammensetzte, und das Kohlenoxyd sehr gut zu Kohlendioxyd verbrannte[1]). Der wirksame Bestandteil war wohl das Mangandioxyd, während die anderen Metalloxyde nur zur Aktivierung dienten. Wenn dieses Gemisch auch nur im trockenen Zustande wirkte und deswegen gegen Feuchtigkeit besonders geschützt werden musste, so schien doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, durch Wahl anderer Katalysatoren die oxydative Wirkung des Mangandioxyds auch im feuchten Medium zu erhöhen. Eine solche aktivierende Wirkung musste sich bei der Aufnahme der Zeit-Spannungskurve dadurch erkennen lassen, daß 1) die Kurve wegen der geringeren Polarisation, verursacht durch freien Wasserstoff, längere Zeit weniger schnell abfällt, also im Idealfalle etwa wagerecht verläuft (Kurve 23). Dann müsste aller Wasserstoff sofort verbrannt werden; 2) aber daß dementsprechend das Element nur eine sehr kurze, oder im Idealfalle überhaupt keine Erholungszeit benötigt, da es ja keinen oder kaum restlichen Wasserstoff aufzuarbeiten hat.

Zur Prüfung wurde nun eine Reihe von Versuchen gemacht, deren Ergebnisse im Folgenden wiedergegeben werden:

Zunächst wurde eine Lösung von Kupfernitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ hergestellt, worin 1 ccm Lösung 0,1518 g Kupfernitrat enthielt. Dampft man davon 1 ccm zur Trockene ein und erhitzt auf etwa 200—250° C., so zersetzt sich das Nitrat, Stickoxyd entweicht, und es bleibt Kupferoxyd CuO zurück und zwar entsprechend je 0,1518 g Kupfernitrat = 1 ccm Lösung = 0,05 g CuO. Je 5 g Braunstein, und zwar geglühter wie gefällter, wurden nun mit 1 bzw. 2 ccm der Lösung getränkt, gut durcheinander gerührt und dann auf 250° C. erhitzt. Das Nitrat zersetzte sich nun und das Mangandioxyd überzog sich dabei mit einer sehr feinen CuO-Schicht. Der so behandelte Braunstein wurde dann zu Puppen verarbeitet, in ein Element eingesetzt und hiervon die Zeit-Spannungskurve aufgenommen.

Bei einem Vergleich der früheren Kurven mit den Versuchen 24—25 (siehe Kurven; zum besseren Vergleich sind die Kurven 1 und 2 nochmals mit eingezeichnet) sieht man, dass nach dem anfänglichen starken Abfall der Spannung (die geringere Anfangs-

---

[1]) J. Meyer, Der Gaskampf, 2. Aufl. 1926, S. 247.

spannung von Element 25 im Vergleich zu Element 2 erklärt sich aus dem Sintern des voluminösen Stoffes durch das starke Erhitzen) die Kurven 24 und 25 längere Zeit nahezu wagerecht verlaufen, um dann erst entschieden später etwa parallel den Kurven 1 und 2 abzufallen. Die Puppen behalten also 1) länger ihre depolarisierende Wirkung, 2) aber zeigt sich bei einer Unterbrechung des Versuches wie es bei Kurve 25_1 nach 75 Min. geschah, dass das Element sich schon nach $^3/_4$ Std. soweit erholt hatte, dass selbst nach 2-stündigem weiterem Warten keine Steigerung der Spannung mehr eintrat. Dabei ist allerdings die erreichte Erholung geringer als bei den gewöhnlichen Elementen, was leicht verständlich ist, da das Element stärker erschöpft ist.

Nun ist bekannt, dass Kupferoxyd als solches allein als Depolarisator dienen kann; solche Elemente sind gebaut und patentiert worden, sodass die längere Lebensdauer der Puppen 24 und 25 vielleicht nur auf die Reduktion des Kupferoxyds zurückzuführen wäre, was aber schon deshalb unwahrscheinlich ist, weil der 1 %ige Zusatz in keinem Verhältnis zu der längeren Lebensdauer steht. Die Analyse gibt darüber Aufschluss. Puppe 24 enthielt 4,2481 g MnO_2, Puppe 25 enthielt 3,14 g MnO_2; bei Puppe 25 kann man den Wert nicht genauer angeben, da die Substanz schon vor dem Versetzen mit Kupfernitrat gewogen werden musste und nicht ganz sicher feststeht, ob wirklich aller Braunstein mit in die Puppe gelangte. Tabelle 8 zeigt die Analysenresultate.

Tabelle 8.

MnO_2-Gehalt	*MnO_2 verbr.*	*in Prozenten*
4,2481	1,0922	25,77
3,14	1,0328	32,89

Hierdurch erwies sich eindeutig, dass der Zusatz von 1 % CuO zum Braunstein eine Aktivierung der Oxydationswirkung des Braunsteins hervorruft.

In einigen weiteren Versuchen wurde der Zusatz von Kupferoxyd verdoppelt, verdreifacht und vervierfacht, um zu sehen ob bei noch grösseren Zusatz eine noch bessere Wirkung erziehlt würde. Wie die Kurve 26 zeigt, stieg die Lebensdauer bei 2 %ig. Zusatz von CuO noch ein wenig an, um bei weiterem Zusatz etwa konstant zu bleiben. Diese günstigen Erfahrungen mit geringem Zusatz von CuO zum Braunstein scheinen mit einer alten Erfahrung der Technik im Widerspruch zu stehen, nämlich daß eine Verunreinigung des Braunsteins durch Kupfer oder Kupferoxyd für die Elemente immer schädlich wirkt, weil man annimmt, dass das Kupfer oder Kupferoxyd von dem Elektrolyten allmählich gelöst wird und mit dem Zinkblech ein sogenanntes Lokalelement bildet, wobei das Zinkblech angeätzt bzw. durchlöchert wird und so das Element vorzeitig zugrunde

geht. Diese Erscheinung tritt natürlich hier, wo das Element sofort in Betrieb genommen wird, nicht zutage, sondern erst bei längerem Lagern. Ueber Versuche auf diesem Gebiete wird weiter unten noch einiges ausgeführt.

Nach den günstigen Erfahrungen mit Kupferoxyd wurde noch eine Reihe Versuche mit anderen Metalloxyden, die in gleicher Weise gewonnen und auf dem Mangandioxyd niedergeschlagen waren, angestellt.

Zunächst stellte ich von Kobaltnitrat eine Lösung so her, dass je 1 ccm Lösung beim Verglühen 0,05 g Kobaltoxyd ergab. Kurventabelle 27 zeigt den Verlauf zweier Spannungskurven von Puppen mit 1 % Kobaltoxyd, und zwar von geglühtem und gefälltem Braunstein. Wie man sieht, hatte Kobaltoxyd nicht eine solche aktivierende Wirkung wie Kupferoxyd, sondern verhielt sich durchaus passiv. Auch als die Zusatzmenge verdoppelt wurde zeigte sich keine Wirkung (Kurve 27a).

Bei Versuch 27a wurden nach 3/4 Std. der Stromkreis unterbrochen, um die Erholungsfähigkeit des Elementes zu prüfen. Aber auch hier war kein abnormes Verhalten festzustellen. Das Element verhielt sich wie jedes Element ohne jeden Zusatz.

Als die gleichen Versuche mit Nickeloxyd gemacht wurden, trat sogar das Gegenteil des Angestrebten ein; das Element versagte etwa 1/2 Std. früher seinen Dienst, als wenn es ohne Zusatz war (Kurve 28, 1 und 2). Bei Kurve 28, 2 wurde wieder unterbrochen, um die Erholung zu prüfen. Hier zeigte sich, dass das Element sich im Verhältnis zu den nicht besonders präparierten etwas schneller erholt. Als der Versuch nach einiger Zeit nochmals unterbrochen wurde, zeigte sich der gleiche Erfolg. Worauf dieses Verhalten des Nickeloxyds zurückzuführen ist, konnte vor der Hand nicht erklärt werden; dazu bedürfte es eines grösseren Tatsachenmaterials.

Als Zusatz einmal Eisenoxyd zu nehmen schien schon darum interessant, weil es eine alte Streitfrage in der Elementindustrie ist, ob Verunreinigungen von Eisenoxyden stören oder nicht. Während die einen behaupten, Eisen sei in jedem Falle schädlich, halten andere etwa $^1/_2$ % Verunreinigung für belanglos, wieder andere aber direkt für vorteilhaft. Die Kurventabelle 29, 1 und 2 gibt die Versuchsergebnisse bei 1 %ig. Zusatz von Eisenoxyd, in feinster Verteilung aus Eisennitrat niedergeschlagen, wieder. Man sieht, die Verunreinigungen durch Eisenoxyd rufen im arbeitenden Element eine etwas höhere Spannung hervor, das Element arbeitet auch länger, auch der Braunstein ist stärker ausgenutzt; die Erholungszeit ist kürzer, die Erholung aber nicht ganz so hoch wie bei reinen Mangandioxydpuppen. Eisenoxyd verhält sich also im Prinzip genau wie Kupferoxyd, nur daß die Wirkung nicht so stark hervortritt Die Frage ist nur, ob beim lagernden Element wirklich solche Schäden durch das zugesetzte Eisen entstehen, dass die Vorteile dagegen ver-

schwinden. Diese eventuellen Nachteile mussten aber verschwinden, wenn man als Zusatz-Katalysator Edelmetalle nahm, die von der Elektrolytlösung nicht oder nur schwer angegriffen werden.

Es lag also sehr nahe, einmal einen Versuch mit kolloidalem Platin zu machen. Es wurde eine Lösung benutzt, die im Liter etwa 0,2 g Platin enthielt. Je 5 g MnO_2 wurden mit 10 ccm. dieser Lösung gründlich verrührt, dann bei 125° C. getrocknet und zu einer Puppe verarbeitet. Kurventabelle 30, 1 und 2 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Die Wirkung des Platinzusatzes muss im ersten Augenblick befremden, denn die Anfangsspannung ist zwar etwas höher, aber dafür fällt die Spannung beim Dauerbetrieb etwas schneller ab, und zwar bei den abgedichteten stärker als bei den offenen. Unterbricht man den Versuch, so zeigt sich, dass sich das offene Element schneller erholt, als ein gewöhnliches offenes Element, während sich das geschlossene langsamer erholt. Diese Beobachtung gestattet vielleicht einen Rückschluss auf den Mechanismus dieser Reaktion. Die zum Mangandioxyd gelangenden Wasserstoffionen werden entladen, wobei sie teilweise zu Wasser verbrannt werden; ein anderer Teil gibt aber nur seine elektrische Ladung ab und bleibt als freier Wasserstoff zurück, da die Reaktionsgeschwindigkeit des Braunsteins nicht genügend gross ist. Dieser atomare Wasserstoff ruft Depolarisation hervor. Bei einem Zusatz von Platin werden nun wahrscheinlich die meisten Wasserstoffionen entladen ohne mit dem Mangandioxyd zu reagieren. Nun hat zwar Platin bekanntlich die Eigenschaft atomaren Wasserstoff sehr schnell in molaren umzuwandeln [1]); aber trotzdem ist verständlich, dass hier eine stärkere Polarisation eintreten muss als wenn der Wasserstoff verbrannt würde. Denn die starke Ansammlung des unverbrannten Wasserstoffes verhindert sehr bald das Nachdringen der Wasserstoffionen, wodurch die Reaktion ins Stocken kommt. Diese Polarisation findet aber sehr schnell ihr Ende, wenn dem Element zwischendurch Zeit gelassen wird und der Wasserstoff Gelegenheit hat in die Atmosphäre zu entweichen. Wenn diese Erklärung richtig ist, dann muss 1.) bei der Erholung das mit Platin versetzte Element eine höhere Spannung erreichen als ein gewöhnliches gebrauchtes Element; 2.) aber muss in der gleichen Zeit eine geringere Menge Braunstein verbraucht sein. Das erste ist aus den Kurven leicht zu ersehen, das zweite beweisen die nachstehenden Puppenanalysen:

MnO_2-Gehalt	*MnO_2 verbr.*	*in Prozenten*
6,3874	0,7224	11,31
4,1021	0,6654	16,22

Das erst so ungünstig aussehende Ergebnis beim Platin verschiebt sich dadurch bedeutend. Für ein Element, das immer nur

[1]) A. Thiel u. W. Hammerschmidt, Zeitschrift anorg. Chem. **132**, 15 (1925).

kurze Zeit benutzt wird, dann aber Zeit hat, sich zu erholen, muss sich Platin recht günstig auswirken; denn 1.) erholt es sich schneller und besser, 2.) wird der Braunstein langsamer verbraucht; das Element hat also eine längere Lebensdauer. Dabei ist aber zu sorgen, dass die Puppe nicht zu dicht von der Atmosphäre abgeschlossen ist, was man bei manchen Batterien ja auch schon durch Einsetzen von kleinen Röhrchen in die Paraffin -oder Piceinschicht angestrebt hat. Aehnlich wird auch das Verhalten von Nickeloxyd zu erklären sein, wenn dies auch nicht so stark ausgeprägt ist.

Ganz anders verhält sich ein Element, dessen Puppe Silberoxyd oder kolloides Silber zugesetzt ist, wie durch die letzte Versuchsreihe festgestellt wurde. Kurve 33—37. Verschiedene Braunsteinarten wurden zunächst mit einer Silbernitratlösung getränkt, die so eingestellt war, daß 1 ccm 0,005 g Silberoxyd beim Verglühen ergab. Zu je 5 g MnO_2 wurde 1 ccm dieser Lösung gegeben und in bekannter Weise so erhitzt, dass sich der Braunstein mit einer feinen Silberoxyd-Schicht überzog. Kurve 33 und 34 zeigen die Zeit-Spannungskurve von je einer geglühten und gefällten Mangandioxydpuppe, die nicht abgedichtet waren. Die Kurven verlaufen eine lange Zeit direkt wagerecht. Versuch 34 wurde unterbrochen, das Element erholte sich nur sehr wenig und sehr langsam. Wurden die Puppen abgedichtet, so fielen die Kurven zwar etwas eher ab (35 und 36), dafür zeigten sie aber eine etwas stärkere Erholung als die offenen.

Die Kurven 37, 1 und 2 geben die Ergebnisse von Versuchen wieder mit Elementen, deren Braunsteinpuppen mit kolloidem Silber versetzt sind, und zwar beträgt der Zusatz an Silber etwa 0,1 % der MnO_2-Menge. Versuch $37_{,1}$ war ein offenes Element, während bei $37_{,2}$ die Puppe abgedichtet war. Der Erfolg war noch etwas besser. Bei der Dauerarbeit des Elementes ist recht lange Zeit kaum ein Spannungsabfall messbar. Nach Abfall auf 0,75 Volt wurden sämtliche Puppen analysiert; wie die Tabelle 9 zeigt, sind etwa 25—35 % des Braunsteins mehr verbraucht als bei den gewöhnlichen Elementen.

Tabelle 9.

MnO_2-Gehalt	*MnO_2 verbr.*	*Prozente*
5,9883	2,1682	39,55
3,8721	2,0863	53,88
6,1229	2,5232	41,21
4,3412	3,0176	69,51

Dass auch hier nicht aller Braunstein verbraucht war, war schon der Kurve anzusehen; denn sonst hätte diese einen starken Knick zeigen müssen (siehe Kurve 23- im Augenblick der Erschöpfung). Auch war das Element ja immer noch arbeitsfähig,

wenn auch nur so wenig, daß es praktisch keine Bedeutung mehr hatte. Wie diese Wirkung des Silbers zu erklären ist, kann man im einzelnen nur schwer sagen. Jedenfalls beeinflusst der Silberzusatz das Mangandioxyd so, dass seine Reaktionsfähigkeit mit Wasserstoff entschieden grösser wird, sodass eine Anhäufung von freiem Wasserstoff in der Puppe weitgehend verhindert wird. Eine Entladung der Wasserstoffionen und Überführung von molaren Wasserstoff durch das Silber kommt nicht in Frage, da bei einem Versuch, ob eine mit Silber versetzte Puppe auch freien Wasserstoff entwickelt, selbst nach 20 Std., während welcher das Element bis zur restlosen Erschöpfung über 7,2 Ohm kurz geschlossen war, keine Gasentwickelung festgestellt werden konnte. Interessant ist auch noch ein Versuch mit einem solchen Element, das bis zur restlosen Erschöpfung ausgenützt wurde, indem nach einem Spannungsabfall auf 0,3 Volt immer eine 1-3 stündige Erholung eingelegt wurde, bis die Spannung schon nach einigen Minuten abstürzte. Bei der Analyse stellte sich heraus, dass 97 % des Braunsteins in Mn_2O_3 übergegangen waren. Dieser Wert hat zwar keine praktische Bedeutung, zeigt aber, wie gross die Aktivierung des Mangandioxyd durch geringen Silberzusatz ist.

Er wurden auch noch einige Versuche gemacht, in denen die Zusätze von Silber verschieden stark waren, aber eine nennenswerte Aenderung bis zu einem Zusatz von 0,5 % konnte nicht festgestellt werden.

Inwiefern diesen Versuchen technische Bedeutung zukommt, kann nur die Praxis lehren. Jedenfalls scheint doch bei Braunsteinelementen, welche einer längeren Belastung ausgesetzt werden sollen, ein Zusatz von 0,1 % Silber oder Silberoxyd sich sehr zu empfehlen.

Zu Schluss wurden noch einige Lagerversuche gemacht. Es wurden sechs Elemente gebaut, deren Puppen aus einem technische Braunstein hergestellt wurden. Zwei Puppen waren ohne Zusatz, zwei mit Kupferoxyd und zwei mit kolloidem Silber versetzt. Diese Elemente wurden 4 Wochen stehen gelassen und dann ihre Spannungen gemessen. Natürlich konnte bei der gegebenen Versuchsanordnung nur ein Spannungsabfall kontrolliert werden, der durch Vorgänge in der Puppe verursacht war, da eine Verätzung des Zinkbleches sich nicht weiter bemerkbar machen konnte.

Tabelle 10.

Anfangsspannung:	rein	m.Cu	m.Ag
	1,81 V	1,75 V	1,82
	1,74	1,80	1,77
Nach 4 Wochen:	1,23	1,24	1,21
	1,25	1,19	1,24

Wie die Tabelle 10 zeigt, waren alle Elemente etwa um den gleichen Betrag abgefallen. Dieser Spannungsabfall erklärt sich daraus, dass die Puppe, die größtenteils in die Elektrolytflüssigkeit eintauchte, den gelösten Luftsauerstoff allmählich durch das eindringende Wasser verloren hatte, und gerade der gelöste Luftsauerstoff bedingt, wie oben ausgeführt, die hohe Anfangsspannung des Braunsteinelementes. Aber ein schädlicher Einfluß des Lagerns, mindestens innerhalb der Puppen durch die Zusätze konnte nicht gemessen werden. Es sei aber erwähnt, dass an den mit Kupferoxyd versetzten Puppen das beim Stehen am Rande auskristallisierte Ammoniumchlorid bläulich gefärbt war, was deutlich dafür sprach, dass Kupferoxyd in der Puppe auf die Dauer von der Elektrolytlösung gelöst wird. Jedenfalls ist ein Zusatz von Silberoxyd oder kolloidem Silber dem von Kupferoxyd entschieden vorzuziehen.

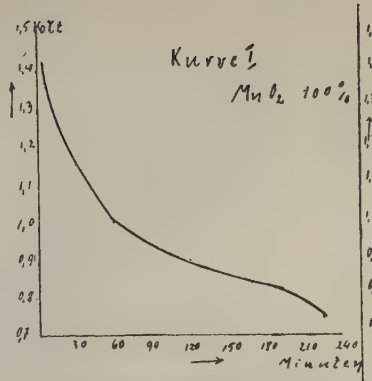
Zum Schluße sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Julius Meyer für die vielen Anregungen bei Fertigstellung dieser Arbeit und für das stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle ergebenst zu danken.

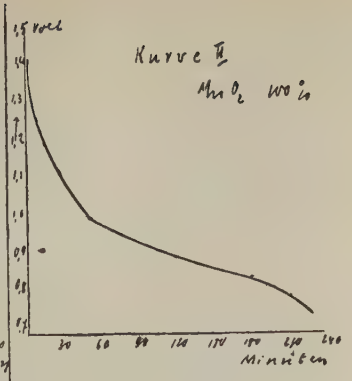
Breslau, Januar 1930.

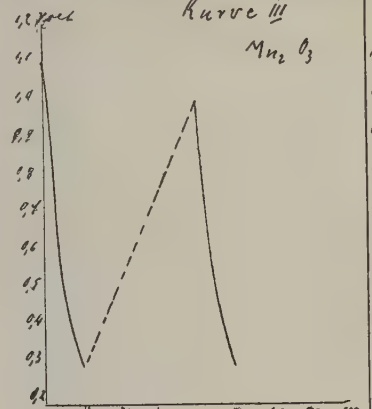
LEBENSLAUF

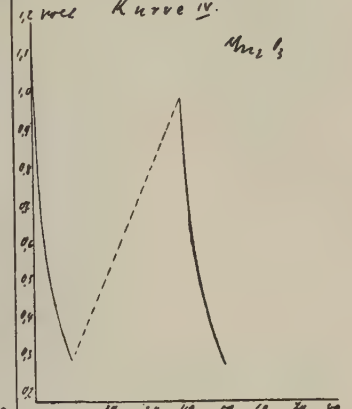
Ich, Robert Kanters, wurde am 22. Mai 1905 zu Mühlheim-Ruhr als Sohn des Gerbers Adrian Kanters und seiner Frau Maria geb. Lennartz geboren. Bis zu meinem 12 Jahre besuchte ich die Volksschule in Mühlheim-Ruhr, dann besuchte ich von Sexta bis Obersekunda das deutsche Auslandsgymnasium in Steyl bei Venlo (Niederlande). Die beiden Prima-Jahre war ich am Gymnasium Thomäum zu Kempen am Niederrhein, wo ich Ostern 1925 das Abiturium machte. Von Ostern 1925 bis Ostern 1926 war ich bei der Firma Johannes Girmes und Comp. Akt.-Ges. als Färbereilehrling tätig; Ostern 1926 bezog ich dann die Universität Bonn, siedelte Herbst 1927 nach Köln um, wo ich im Sommersemester 1928 mein erstes Verbandsexamen ablegte. Zum Wintersemester 1928/29 ging ich nach Breslau und bestand dort im Laufe des Wintersemeters das zweite Verbandsexamen. Seitdem beschäftigte ich mich auf Vorschlag von Herrn Professor Dr. Iul. Meyer mit der vorliegenden Arbeit.

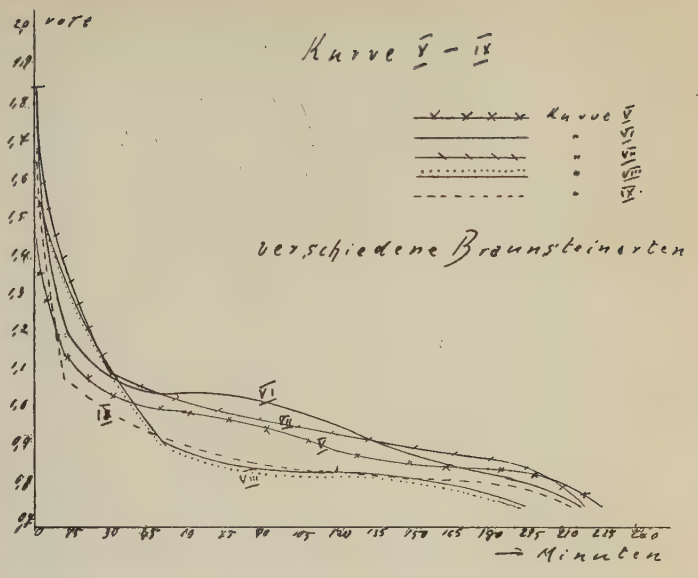
Meine akademischen Lehrer waren: P. Pfeiffer, G. Jantsch von Antropoff, Kippenberger, Dilthey, Cohn, Spiethoff, Wintgen, Darapsky, H. Biltz, J. Meyer, E. Königs und H. Slotta, welchen ich hiermit ergebenst danke.

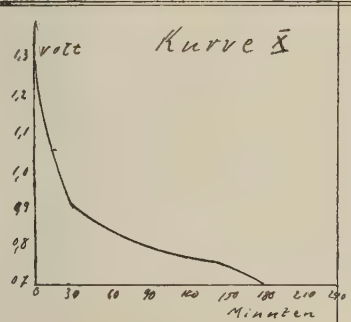




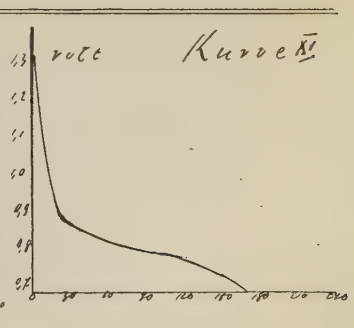




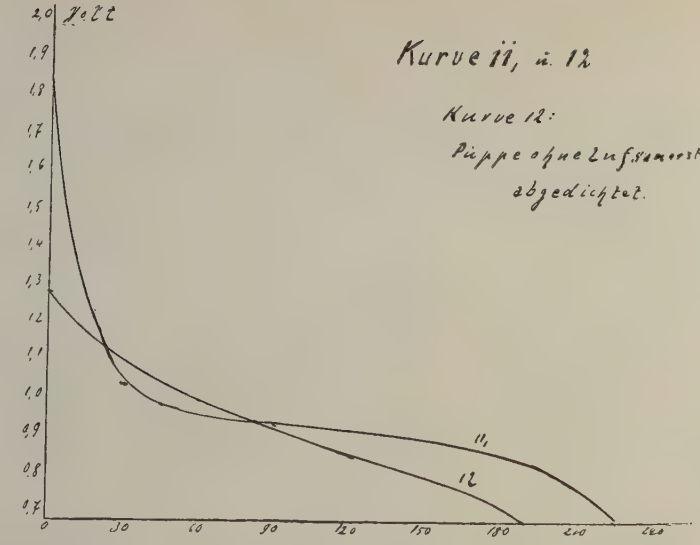


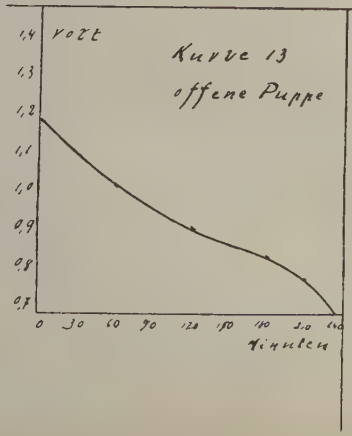


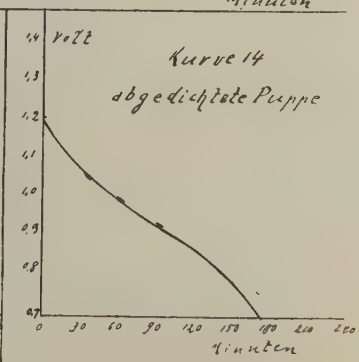
neu gemischte Puppe

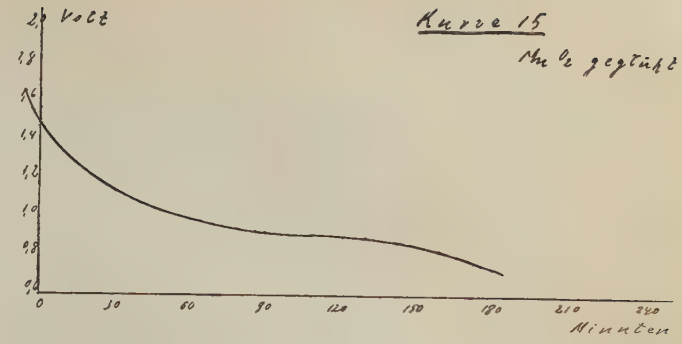


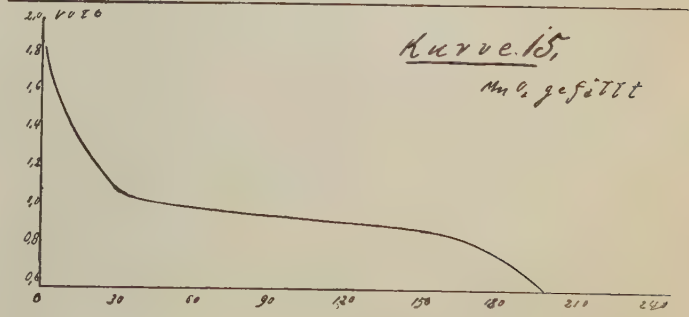
neu gemischte Puppe

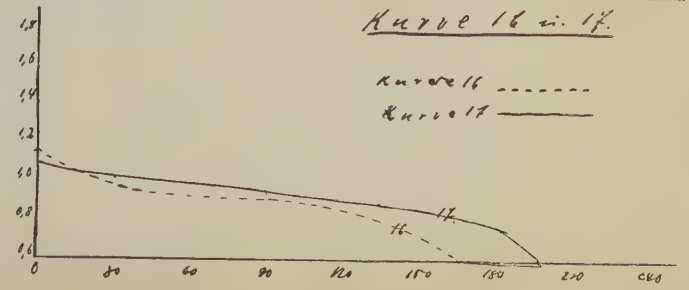

Volt
Kurve 11, u. 12
Kurve 12:
Puppe ohne Luftsauerstoff
abgedichtet.
11
12
Minuten

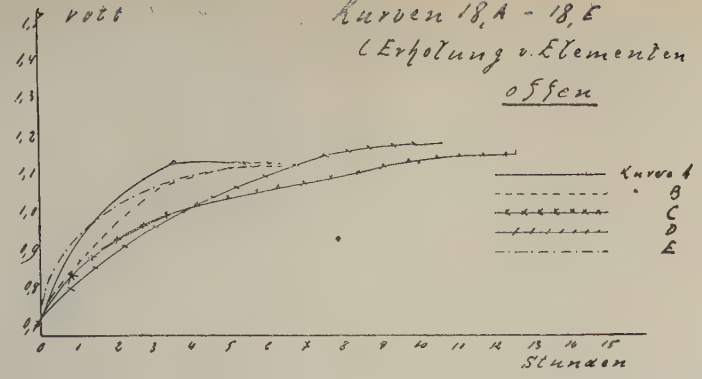

Volt
Kurve 13
offene Puppe
Minuten

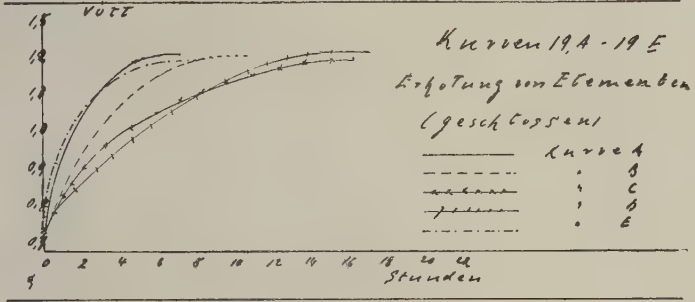

Volt
Kurve 14
abgedichtete Puppe
Minuten

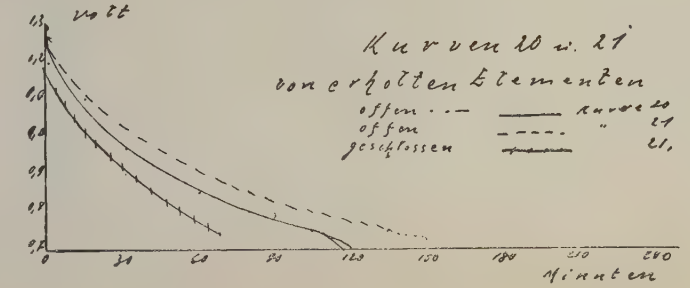

Volt
Kurve 15
Mit O2 gefüllt
Minuten

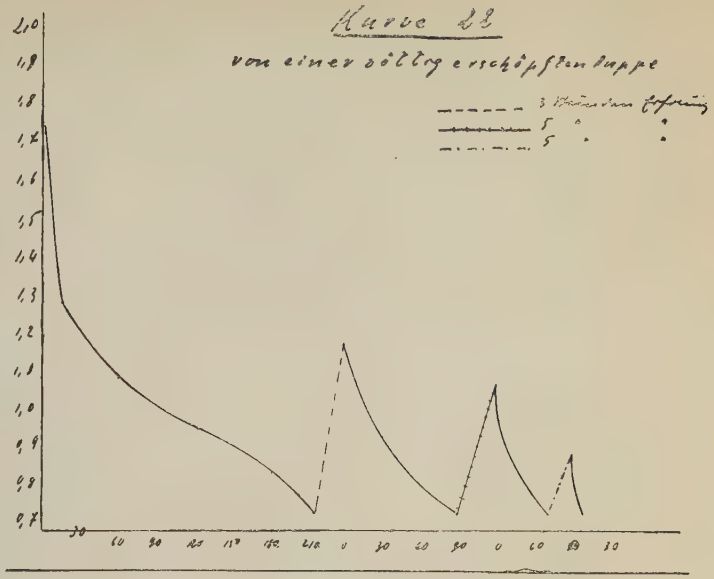

Volt
Kurve 15,
Mit O2 gefüllt

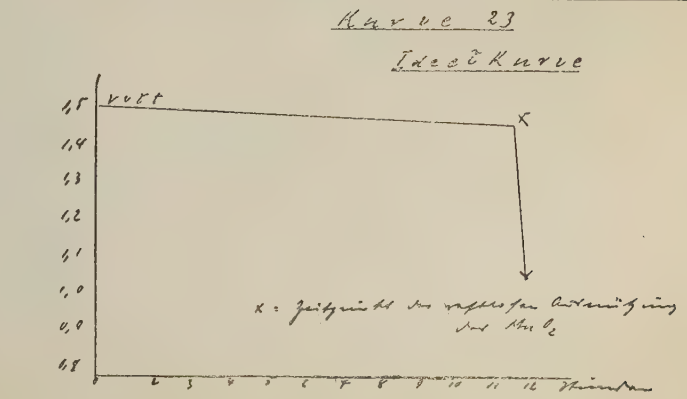

Kurve 16 u. 17.
Kurve 16
Kurve 17
17
16

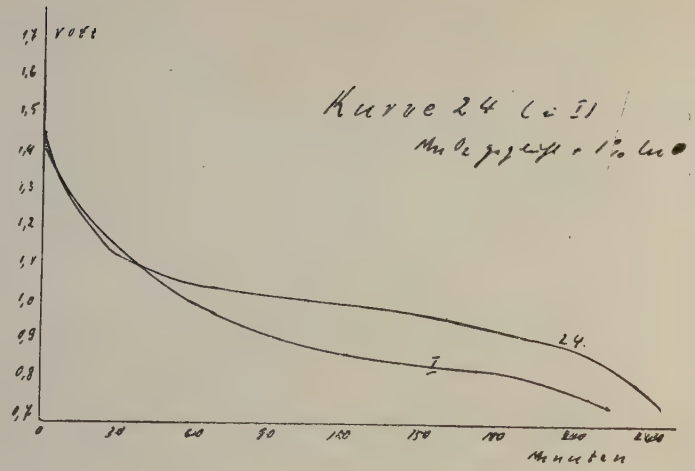

Kurven 18,A - 18,E
(Erholung v. Elementen
offen
volt
Kurve A
B
C
D
E
Stunden

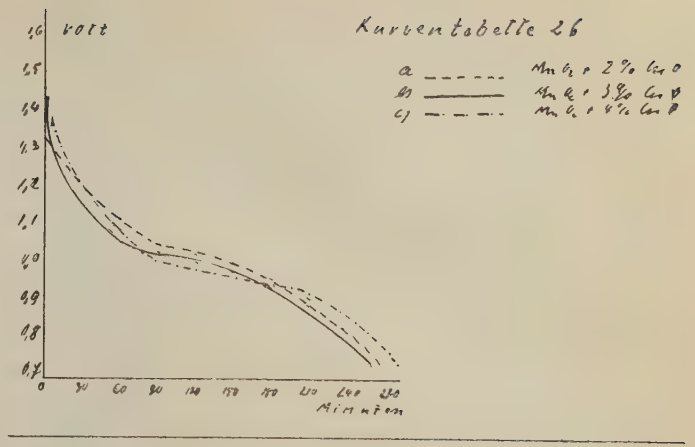

Kurven 19,A - 19 E
Erholung von Elementen
(geschlossen)
volt
Kurve A
B
C
D
E
Stunden

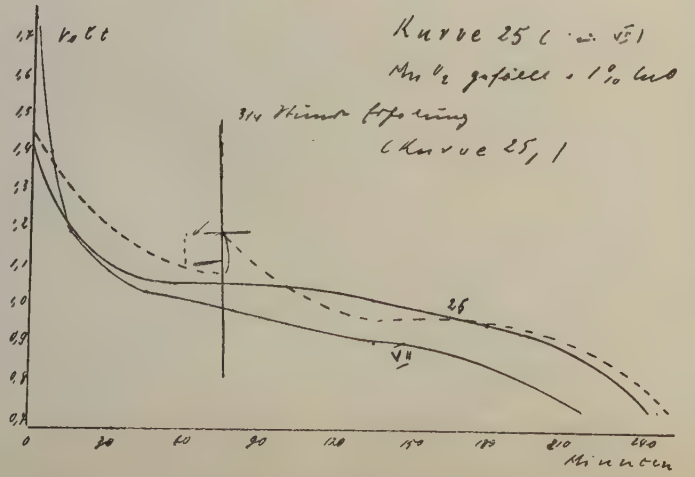

Kurven 20 u. 21
von erholten Elementen
offen
offen
geschlossen
Kurve 20
21
21,
volt
Minuten

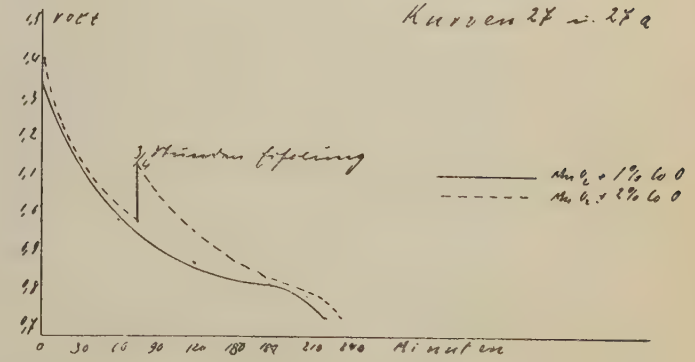

Kurve 22
von einer völlig erschöpften Puppe
3 Stunden Erholung
5 "
5 "

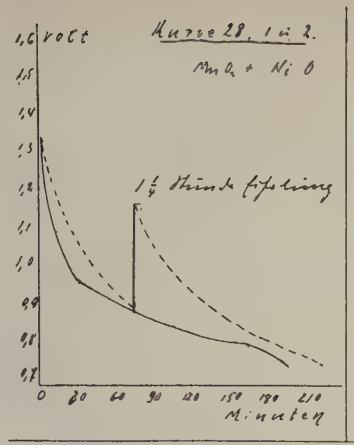

Kurve 23
Ideal Kurve
volt
x = Zeitpunkt der rasthaften Ausnützung der MnO_2
Stunden

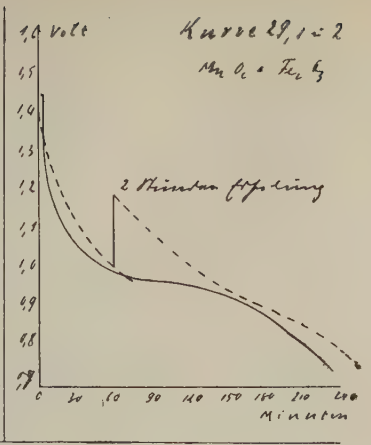

Kurve 24 (i. I)
MnO2 gefällt + 1% CuO
Volt
Minuten
24.
I

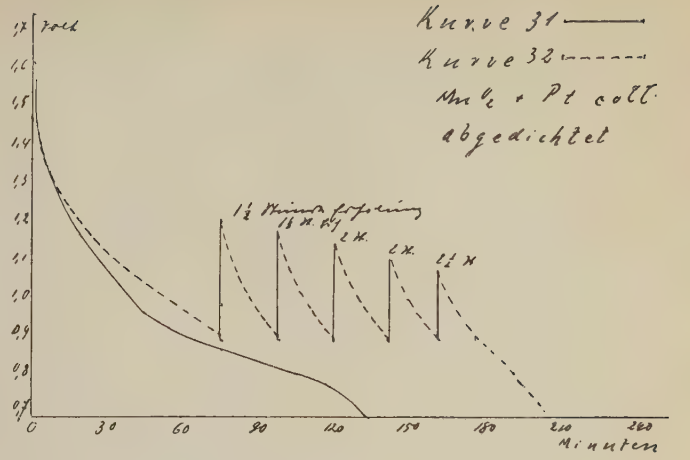

Kurventabelle 26
Volt
Minuten
a MnO2 + 2% CuO
b MnO2 + 3% CuO
c MnO2 + 4% CuO

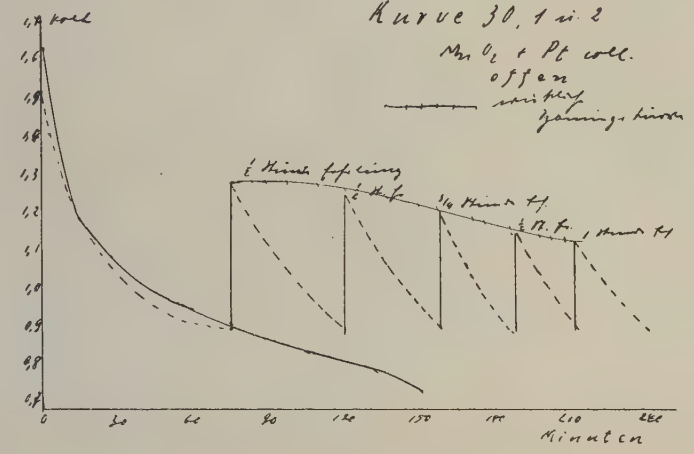

Kurve 25 (i. VII)
MnO2 gefällt + 1% CuO
Volt
Minuten
3/4 Stunde Erhitzung
(Kurve 25, I)
26
VII

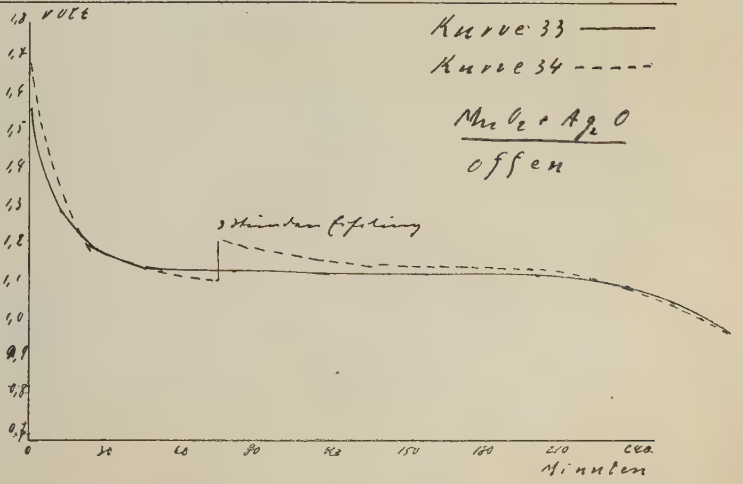

Kurven 27 u. 27a
Volt
Minuten
3/4 Stunden Erhitzung
MnO2 + 1% CuO
MnO2 + 2% CuO

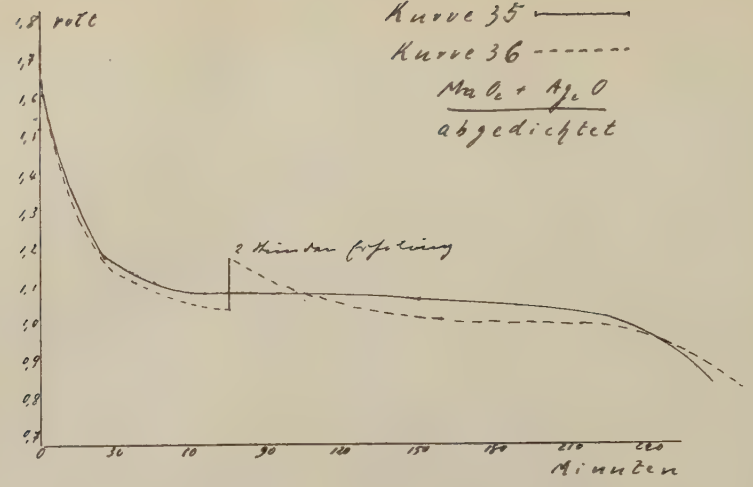

Volt
Kurve 28, 1 u. 2.
MnO_2 + Ni O
1½ Stunde Belastung
Minuten

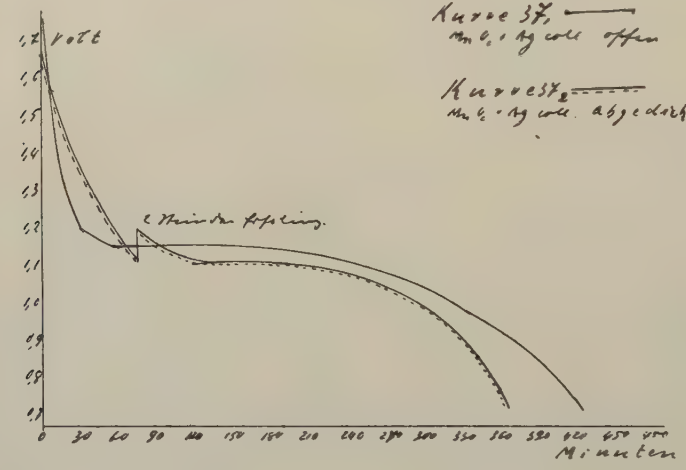

Volt
Kurve 29, 1 u. 2
MnO_2 + Fe_2O_3
2 Stunden Belastung
Minuten


Volt
Kurve 31 ——
Kurve 32 - - - -
MnO_2 + Pt coll.
abgedichtet
1½ Stunde Belastung
Minuten

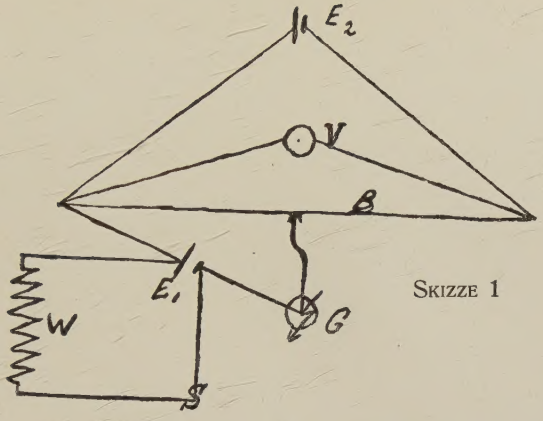

Volt
Kurve 30, 1 u. 2
MnO_2 + Pt coll.
offen
Minuten

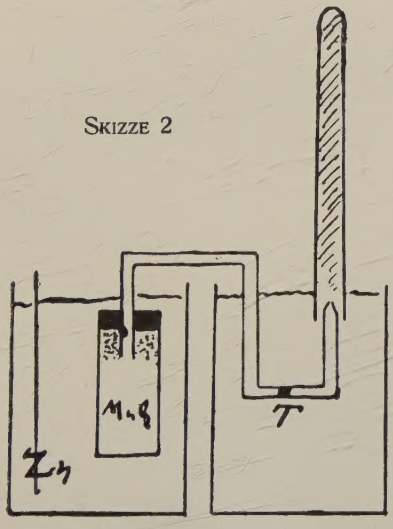

Volt
Kurve 33 ——
Kurve 34 - - - -
MnO_2 + Ag_2O
offen
3 Stunden Belastung
Minuten


Kurve 35
Kurve 36
$MnO_2 + Ag_2O$
abgedichtet
rote
2 Stunden Erhitzung
Minuten


Kurve 37,
MnO_2 + Ag voll offen
Kurve 37,
MnO_2 + Ag voll abgedichtet
rote
2 Stunden Erhitzung
Minuten

E_1 Braunstein-Element
E_2 Akku 2 Volt
V Voltmeter
B Weastthonsche Brücke
G Elektrometer
W Widerstand 7.2 Ohm
S Stromschlüssel



Skizze 1

Skizze 2